

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-284042  
(P2001-284042A)

(43) 公開日 平成13年10月12日 (2001. 10. 12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 5 B 33/04		H 0 5 B 33/04	3 K 0 0 7
33/10		33/10	
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-101304(P2000-101304)

(22) 出願日 平成12年3月31日 (2000. 3. 31)

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 寺 亮之介

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

(72) 発明者 伊藤 俊樹

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

(74) 代理人 100100022

弁理士 伊藤 洋二 (外2名)

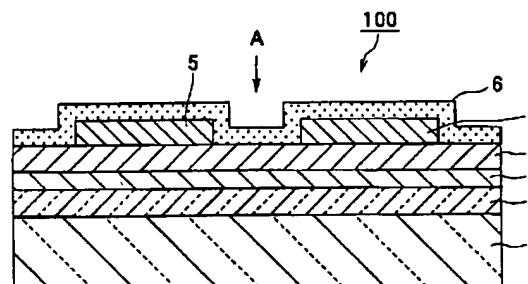
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 基板上に、互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を配置した構造体を備え、該構造体の外表面に有機発光材料を被覆する保護層を有する有機EL素子において、保護層の構造体に対する被覆性を向上させる。

【解決手段】 有機EL素子100は、ガラス基板1上に、陽極2、ホール輸送層3、有機発光層4、陰極5を順次形成してなる構造体を備え、この構造体の外表面を被覆して外部環境から保護する保護層6を有する。ここで、保護層6は、成膜温度がホール輸送層3及び有機発光層4のガラス転移点よりも低い温度にて原子層成長法により成膜されたアルミナ膜等よりなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板(1)上に、互いに対向する一対の電極(2、5)間に有機発光材料(3、4)を配置した構造体を備える有機EL素子であって、前記構造体の外表面に、前記有機発光材料を被覆する保護層(6)を有し、この保護層が原子層成長法により形成されていることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 前記保護層(6)の上に該保護層を保護する樹脂膜(7)が形成されていることを特徴とする請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項3】 前記原子層成長法は、前記有機発光材料(3、4)のガラス転移点以下の成膜温度にて行われることを特徴とする請求項1または2に記載の有機EL素子。

【請求項4】 前記保護層(6)は、互いに内部に発生する応力の異なる層が積層されてなるものであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1つに記載の有機EL素子。

【請求項5】 前記互いに内部に発生する応力の異なる層は、互いに前記原子層成長法における成膜条件を異ならせることにより形成されたものであることを特徴とする請求項4に記載の有機EL素子。

【請求項6】 前記保護層(6)は、該保護層を構成する成分中に該保護層に発生する応力を緩和するための応力緩和成分を含有していることを特徴とする請求項1または2に記載の有機EL素子。

【請求項7】 前記保護層(6)は、前記応力緩和成分を含有する層と、前記応力緩和成分を含有しない層とが積層された構造よりなることを特徴とする請求項6に記載の有機EL素子。

【請求項8】 前記原子層成長法による成膜時に、前記保護層(6)を構成する材料ガスとともに、該材料ガスとは異なり前記応力緩和成分として作用する元素成分を含むガスを使用することにより、前記応力緩和成分を含有する前記層が形成されていることを特徴とする請求項6または7に記載の有機EL素子。

【請求項9】 前記応力緩和成分として作用する元素成分を含むガスは、窒素化合物のガスであることを特徴とする請求項8に記載の有機EL素子。

【請求項10】 前記保護層(6)は、前記原子層成長法により形成された層(6a)と、前記原子層成長法とは異なる方法により形成された層(6b)との組合せから構成されていることを特徴とする請求項1または3に記載の有機EL素子。

【請求項11】 前記原子層成長法とは異なる方法により形成された層(6b)は、前記構造体(2～5)の直上に形成され、前記原子層成長法により形成された層(6a)は、前記原子層成長法とは異なる方法により形成された層の上に形成されていることを特徴とする請求項10に記載の有機EL素子。

機EL素子。

【請求項12】 前記原子層成長法により形成された層(6a)は、前記構造体(2～5)の直上に形成され、前記原子層成長法とは異なる方法により形成された層(6b)は、前記原子層成長法により形成された層の上に形成されていることを特徴とする請求項10に記載の有機EL素子。

【請求項13】 前記原子層成長法とは異なる方法は、CVD法であることを特徴とする請求項10ないし12のいずれか1つに記載の有機EL素子。

【請求項14】 前記原子層成長法により形成された層(6a)及び前記原子層成長法とは異なる方法により形成された層(6b)は、アルミナにより構成されていることを特徴とする請求項10ないし13のいずれか1つに記載の有機EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上に、互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を配置した構造体を備え、該構造体の外表面に有機発光材料を被覆する保護層を有する有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子に関する。

【0002】

【従来の技術】一般的に、有機EL素子は、基板上に、互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を配置した構造体を備える。しかし、使用雰囲気中の水分により有機発光材料が劣化し、構造体における本来の発光領域に無発光領域が形成され、表示品位の悪化を招く。この問題に対して、特開平7-161474号公報では、CVD法(化学気相成長法)により成膜された炭素または珪素からなる無機アモルファス性膜を、構造体の外表面に有機発光材料を被覆するように形成し、これを保護膜として用いることが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来公報について行った本発明者等の検討によれば、従来の保護膜は構造体に対する被覆性が不十分であるために、水分に対する抵抗性が低く、高温高湿(例えば、65℃、95%RH)雰囲気で作動させたところ、無発光領域が発生してしまうことがわかった。

【0004】そこで、本発明は上記問題に鑑み、基板上に、互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を配置した構造体を備え、該構造体の外表面に有機発光材料を被覆する保護層を有する有機EL素子において、保護層の構造体に対する被覆性を向上させることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1～請求項14記載の発明では、基板(1)上に、互いに対向する一対の電極(2、5)間に有機発

光材料(3、4)を配置した構造体を備える有機EL素子であって、該構造体の外表面に、該有機発光材料を被覆する保護層(6)を有し、この保護層が原子層成長法により形成されていることを特徴としている。

【0006】原子層成長法(以下、本欄にてALE法という)は、被形成体の表面で反応するのを利用するため、被形成体の表面形状に沿って均一な膜を形成できる。そのため、ALE法により形成された保護層は、従来のCVD法等により形成される膜と比べて、構造体に対する被覆性が良好なものとなる。よって、本発明によれば、保護層の構造体に対する被覆性を向上させることができる。また、保護層の構造体に対する被覆性が向上すれば、水分に対する抵抗性も良好とできるため、水分により構造体に無発光領域が形成されるのを防止することができる。

【0007】また、請求項2の発明では、請求項1記載の保護層(6)の上に、該保護層を保護する樹脂膜(7)を形成したことを特徴としており、該樹脂膜により保護層が保護されるため、保護層を薄くしても水分に対する抵抗性を確保できる。そして、保護層を薄くできるということは、ALE法による保護層の成膜時間を短縮でき、スループットを向上させることができる。

【0008】また、請求項3の発明では、請求項1または2記載のALE法を、有機発光材料(3、4)のガラス転移点以下の成膜温度にて行うことを特徴としている。保護層の成膜時の温度が、有機発光材料のガラス転移点よりも大きいと、保護層の成膜中に、下地である構造体中の有機発光材料が結晶化して発光効率が低下してしまう可能性があるが、本発明によれば、そのような問題を回避でき、より発光効率の高い有機EL素子を提供することができる。

【0009】また、請求項4の発明では、保護層(6)を、互いに内部に発生する応力の異なる層を積層してなるものとしたことを特徴としている。通常、ALE法により形成された保護層は、成膜時に体積収縮を起こすため、保護層自体が縮むような応力が発生し保護層に亀裂等が発生する可能性がある。その点、本発明によれば、保護層が、互いに内部に発生する応力の異なる層よりなるため、保護層を、比較的応力が低く応力を緩和する膜(応力緩和膜)と比較的応力が高く応力を緩和しにくい膜(非応力緩和膜)とにより、形成されたものとしてすることができる。

【0010】そして、応力緩和膜によって応力を緩和することができる。また、応力緩和膜は、通常、内部欠陥等の多い膜となるので構造体に対する被覆性が不十分となりやすいが、この点については、内部欠陥の少ない非応力緩和膜の方にて、被覆性を確保できるので大丈夫である。よって、保護層に発生する応力を緩和して亀裂等の損傷の可能性を低減した保護層を実現することができる。請求項1～請求項3の発明の効果を、より高レベル

にて実現できる。

【0011】ここで、互いに内部に発生する応力の異なる層は、互いにALE法における成膜条件を異ならせることにより形成したものとしてすることができる(請求項5の発明)。成膜条件(成膜温度等)を異ならせることにより膜質を変えることができるため、互いに応力の異なる応力緩和膜と非応力緩和膜とを形成することができる。なお、応力緩和膜と非応力緩和膜とは同一材料でも異種材料でも構わない。

【0012】また、保護層に発生する応力を緩和して亀裂等の損傷の可能性を低減した保護層を実現するにあたっては、請求項6の発明のように、保護層(6)を、該保護層を構成する成分中に該保護層に発生する応力を緩和するための応力緩和成分を含有するものとしても良い。応力緩和成分(例えばN原子等)を含有させることにより、保護層に発生する応力を緩和し、保護層に亀裂等の損傷が発生するのを回避できるため、請求項1または請求項2の発明の効果を、より高レベルにて実現できる。

【0013】ここで、請求項6記載の保護層としては、単層でも良いが、請求項7の発明のように、応力緩和成分を含有する層と応力緩和成分を含有しない層とを積層した積層構造でも良い。それによれば、応力緩和成分を含有する層が上記応力緩和膜として機能し、応力緩和成分を含有しない層が上記非応力緩和膜として機能するため、請求項4の発明と同様の効果が得られる。

【0014】また、請求項6または請求項7の発明における応力緩和成分を含有する層は、請求項8の発明のように、ALE法による成膜時に、保護層(6)を構成する材料ガスとともに、該材料ガスとは異なり応力緩和成分として作用する元素成分を含むガスを使用することにより、形成されたものとしてできる。具体的には、応力緩和成分として作用する元素成分として窒素元素を含む窒素化合物のガスを用いることができる。

【0015】また、保護層に発生する応力を緩和して亀裂等の損傷の可能性を低減した保護層を実現するにあたっては、請求項10の発明のように、保護層(6)を、ALE法により形成された層(6a)と、ALE法とは異なる方法(以下、非ALE法という)により形成された層(6b)との組合せから構成したものとしても良い。

【0016】それによっても、互いの層の膜質を変えることができ、ALE法により形成された層を上記応力緩和膜、非ALE法により形成された層を上記非応力緩和膜として機能させることができるため、請求項4の発明と同様の効果を実現することができる。さらに、請求項10の発明の効果としては、保護層の一部を非ALE法により形成するため、保護層の全部を比較的成膜時間の長いALE法にて成膜する場合に比べて、成膜時間を短くすることも可能である。

【0017】ここで、ALE法により形成された層（ALE層）と、非ALE法により形成された層（非ALE層）との組合せとしては、請求項11の発明のように、非ALE層（6b）を構造体（2～5）の直上に形成し、その上にALE層（6a）を形成した構成としても良いし、その逆、即ち、請求項12の発明のように、ALE層（6a）を構造体（2～5）の直上に形成し、その上に非ALE層（6b）を形成した構成としても良い。

【0018】なお、上記各手段の括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示す一例である。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図に示す実施形態について説明する。なお、以下の各実施形態において、互いに同一部分には、各図中、同一符号を付してある。

【0020】（第1実施形態）図1は、本発明の第1実施形態に係る有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子100の部分断面図であり、図2は図1中の矢印A方向から見た有機EL素子100の全体概略平面図である。なお、図1は図2中のB-B断面に沿った部分断面図である。

【0021】1はガラス基板であり、このガラス基板1の平坦な一面上には、ITO（インジウムチンオキサイド）膜等の透明導電膜よりなり、ホール注入電極として機能する陽極（下部電極）2が形成されている。図2に示す様に、陽極2は、基板1上にスパッタ法により成膜されたITO膜（例えば厚さ150nm）をエッチング等にてパターニングすることにより、x方向に延びるストライプ状に形成されたものであり、例えば、500μm幅の帯状のものが、50μmの間隔でストライプ状に並んだものとしている。

【0022】この陽極2上には、本発明でいう有機発光材料としてのホール輸送層3及び有機発光層4が、順次形成されている。本例では、ホール輸送層3として、ガラス転移点（以下、Tg点という）が約130℃のテトラトリフェニルアミン（以下、TPTEという）を約40nmの膜厚で、有機発光層4として、Tg点が170℃のトリス（8-キノリノール）アルミニウム（以下、Alqという）に対して蛍光物質のキナクリドン化合物（Tg点存在せず）をドーブしたものを約50nmの膜厚で、約 $10^{-6}$ Torrの真空中で順次蒸着している。

【0023】そして、有機発光層4の上には、金属等よりなり、電子注入電極として機能する陰極（上部電極）5が形成されている。本例では、陰極5は、マスクを用いた真空蒸着によって形成されたAl（アルミニウム）膜（例えば厚さ100nm）であり、図2に示す様に、陽極2と略直交するようにy方向へ延びるストライプ形状をなす。例えば、陰極5は、500μm幅の帯状のものが、50μmの間隔でストライプ状に並んだものとし

ている。

【0024】このように、本有機EL素子100は、陽極2と陰極5とが交差して重なり合う領域が、発光表示を行うべき部分である表示画素（本来の発光領域）を構成しているドットマトリクスディスプレイである。図2では、陽極2と陰極5とが重なり合って、複数個の矩形状の表示画素Gを構成している。

【0025】このように、本有機EL素子100は、基板1上に、互いに対向する一対の電極2、5間に有機発光材料4を配置してなる構造体2～5を備えるが、さらに、この構造体2～5の外表面に、有機発光材料3、4を被覆して外部環境から保護する保護層6を有する。本例では、保護層6は原子層成長法（アトミックレイヤーエピタキシー法、以下、ALE法という）により、約400nmの厚さで形成されたアルミナ（ $Al_2O_3$ ）膜である。

【0026】保護層6は、陰極5の上部及び陰極5が形成されていない有機発光層4の上部において、図2に示す様に（便宜上、保護層6にハッチングを施してあるが断面ではない）、有機発光層4の成膜領域（二点鎖線にて図示）よりも広い範囲を被覆しており、下地である有機発光層4を保護している。また、石英ガラス製のマスク等を用いて成膜することにより、保護層6の成膜領域は、図2に示す様に、陽極2と陰極5における外部回路（図示せず）との接続端子部2a、5aが露出されるように設定されている。

【0027】かかる有機EL素子100においては、上記外部回路によって陽極2と陰極5との間に所定のデュティ比を有する駆動用の直流電圧を印加することにより、所望の表示画素Gにおいて、陽極2から正孔、陰極5から電子がそれぞれ移動してきて、これら正孔及び電子が有機発光層4内で再結合し、その放出エネルギーで蛍光材料（本例ではキナクリドン化合物）が発光するようになっている。この発光はガラス基板1側から取り出される。

【0028】ところで、本実施形態では、構造体2～5を保護する保護層6において、従来の有機EL素子では行われていなかったALE法を用いて形成した独自の構成を採用している。次に、この保護層6の形成方法や構成等について、より詳細に述べる。まず、保護層6の形成方法の一具体例を図3に示す工程の流れ図を参照して述べる。

【0029】まず、陽極2、各有機層3、4、陰極5が成膜されたガラス基板（有機EL薄膜付きガラス基板）1上に石英ガラス製のマスクをホルダを用いて固定し、反応炉に入れた。その反応炉を40Pa程度の真空中にし、 $N_2$ ガスを400sccm程度流しながら、該ガラス基板1を加熱し、基板温度を100℃に安定させた。【0030】その後、TMA（トリメチルアルミニウム）を原料ボトル内にて28℃、 $H_2O$ を原料ボトル内

にて室温(24℃)に保持し、減圧下で気化させ、次のようにして、キャリアガスである $N_2$ ガス(流量は400 sccm)により、反応炉へ交互に導入した。まず、気化TMAを0.6秒導入した後、基板表面に吸着した分子以外の気相に存在する過剰のTMAを取り除くため、パージガスとして $N_2$ ガスを2.4秒導入した。その後、同様に気化 $H_2O$ を1.0秒、 $N_2$ パージガスを4.0秒のガス導入時間(パルス時間)にて成膜した。【0031】このTMA導入→パージ→ $H_2O$ 導入→パージのサイクルを5000回繰り返し(約11時間)、成膜を行った。この間、反応炉の圧力は150~300 Paであり、基板温度は反応炉内のヒータによって100℃に保持した。成膜が終了した後は、 $N_2$ ガスを400 sccm導入しながら、放置冷却を行い、基板温度が70℃になった時点で反応炉を大気圧にし、基板1を取り出した。これにより、保護層6として、膜厚約400 nmのアルミナ( $Al_2O_3$ )が得られた。なお、膜厚は保護層6の断面をTEM(電子透過型顕微鏡)観察することで求めた。

【0032】ここで、ALE法による保護層6の成膜時の基板温度(成膜温度)については、予め成膜されている有機発光材料3、4(本例ではTPTE、Alq)のTg点以下の温度とすることが好ましい。これは、該成膜温度が該Tg点よりも高いと有機発光材料の結晶化が進み、発光効率が低下するためである。上記具体例では、有機発光材料3、4に使用されている材料の中で最も低いTPTEのTg点130℃よりも約30℃低い100℃に、基板温度を設定した。

【0033】図4は、成膜温度(基板温度)により、素子の電圧-輝度特性がどのように変化するかを確認した結果を示すグラフである。成膜温度が100℃で成膜した時と130℃(TPTEのTg点)で成膜した時とでは、ほとんど差は認められなかったが、150℃で成膜した時は、明らかに電圧-輝度特性が右側にシフトしていることがわかる。これは、成膜温度が150℃で保護層6を形成する工程中に、TPTEの結晶化が進み、発光効率が低下したためと考えられる。

【0034】次に、保護層6の膜厚、組成、加工、及びALE法における成膜装置等について、留意点を述べる。

【0035】[保護層の膜厚]本実施形態では、保護層6の膜厚は問わず、保護層6としての要求特性が満足できればよい。一般的に膜厚は厚い方が信頼性は高くなるが、ALE法による成膜の場合は成膜時間が長い場合、プロセスと保護特性の許容範囲であれば薄くてもよい。ただし、プロセスにおいて下地(構造体2~5)に発生する異物を被覆してピンホールが発生等を防止するために、経験的には、少なくとも5 nm以上の膜厚が望ましい。更に言えば50 nm以上が望ましい。

【0036】また、ALE法においては、ステップカバ

レッジ率は、ガスの基板吸着率が一樣ならば、ほぼ100%であるため、基板表面上さえ清浄であれば、たとえ薄くともピンホールや欠陥が発生すること無く、大気中の水分や酸素などから有機発光材料3、4を十分に保護できる。保護層6を薄膜化することにより、保護層6の全応力を小さく出来るので、クラック等の発生を回避することが可能となる。

【0037】また、基板加工時のスクラッチ(ひっかき傷)や、製品レベルでの組み付け時における物理的ダメージから保護するには、ALE法で保護層6を成膜した後、この物理的ダメージから保護層6を保護する樹脂膜(物理的ダメージ保護層)を、保護層6の上部に設ければ良い。図5は、上記有機EL素子100において、樹脂膜7を設けた構成を示す部分的な概略断面図である。

【0038】ここで、樹脂膜7の組成、成膜法、厚さは問わない。例えば、保護層6として、ALE法で上記図3に準じて $Al_2O_3$ を50 nm程度成膜し、その後、樹脂膜7として、蒸着法などでパラキシレン重合体などを約2  $\mu$ m成膜すればよい。その他、樹脂膜7としては、スピンコート法、スクリーン印刷法、塗布法などによって形成されるゴム系材料、アクリル系樹脂、シリコン、エポキシ系樹脂などの有機系材料の膜でも良い。なお、樹脂膜7の成膜過程(スピンコート法での硬化処理等を含む)であってもやはり有機発光材料3、4のTg点以下であることが望ましい。

【0039】[保護層の組成]保護層6は、ALE法によって成膜可能であることが必要なことは勿論であるが、上述のように有機発光材料3、4のTg点以下で成膜でき、かつ、物理的・化学的に安定であって、保護層6としての要求特性を満足できれば、その組成は問わない。例えば、金属や珪素の酸化物、窒化物、酸窒化物が好ましい。

【0040】また、保護層6を得るための原料も問わないが、原料を選択するにあたっては、一旦気化した原料ガスが再凝集したり再凝固しないように、原料の気化温度が反応炉温度及び基板温度よりも低いことが望ましい。更に言えば、原料気化温度は所望のガス濃度や圧力から決めるので、各原料の飽和蒸気圧曲線を参考にし、成膜温度よりも低い温度で気化し且つ成膜可能なガス量を得ることのできる原料が望ましい。

【0041】例えば、アルミニウム酸化物の保護層6を得るためには、TMAやTEA(トリエチルアルミニウム)、DMAH(ジメチルアルミニウム水素化物)等のアルキル系金属と、 $H_2O$ 、 $H_2O_2$ や $O_2$ 、 $O_3$ 、または $CH_3OH$ 、 $C_2H_5OH$ 等のアルコール類との反応で成膜可能である。また、上記アルキル系金属と $NH_3$ 等の窒素化合物ガスとを導入し互いに反応させることにより、 $AlN$ 、 $Al_xO_yN_z$ などの窒素化合物よりなる保護層6を成膜することも可能である。また、珪素系材料として $SiCl_4$ を用い、この気化ガスと $H_2O$ の気化

ガスとの反応から  $\text{SiO}_2$  を成膜することも可能である。

【0042】また、ALE法において、基板上からUV（紫外線）照射を行い、化学反応をより活性化させることにより、反応効率を向上させれば、有機材料3、4のTg点以下のより低温で成膜することができる。この場合、UV照射により、有機材料3、4の劣化が懸念されるが、その発光領域は陰極5にてマスクされるため、UV照射の影響は少ない。

【0043】また、有機発光層4上に成膜する場合、保護層6の成膜における化学的反応により有機発光層4を劣化させることもありうるので注意を要する。例えばアルミニウム酸化物の保護層6をALE法で成膜する場合、TMAはルイス酸であり、成膜中の暴露時間によっては有機発光層4の露出部分を、分解等により劣化させる可能性がある。さらに、 $\text{H}_2\text{O}$ もその程度を超えれば、非発光領域の発生や増加等の劣化につながる可能性もある。

【0044】例えば、上記図1に示す有機EL素子100のように、有機発光層4が保護層6の下地として表面に露出している場合、ALE成膜時に、有機発光層4がTMAや $\text{H}_2\text{O}$ に直接曝されることになるので、その場合、TMAや $\text{H}_2\text{O}$ のパルス時間や濃度に注意する。また、この場合、予め有機発光層4上に、有機発光層4に影響を与えないようなガスでALE法やその他の手法（蒸着やスパッタ等）にて劣化保護膜を成膜しておいても差し支えない。

【0045】〔保護膜の加工〕有機EL素子100の陰極（上部電極）5及び陽極（下部電極）2の接続端子部（電極取り出し部）2a、5aの形成は、上述のように、石英ガラスなどのマスクなどにより保護層6が成膜されないようにするか、後の工程で除去すればよい。この接続端子部2a、5aは、後工程ではんだ付けなどの方法で配線と接合される部分である。

【0046】ここで、上記マスクは、石英ガラスでなくとも端子部2a、5aに保護層6を成膜させないという目的を達成できればよいので、材質は問わないが、熱変形によりマスク浮きが発生してしまう問題は解決しておかなければならない。例えば厚み0.2mm程度のSU S（ステンレス）製マスクでもよいがマスク浮きに注意を払う必要がある。

【0047】この場合は、マスクと基板が密着するよう外部から圧力を加えたり、マスク端部に逆テーパ加工などの処置を施し、ガスを回り込みにくくしておくなどの処置が好ましい。また、マスク材料の耐熱性が基板温度に対して許す限り、ゴム系材料やエポキシ樹脂などの有機系材料を用いて、塗布法、スクリーン印刷法、スピンコート法などにより、マスクを形成してもよい。

【0048】また、マスク等を用いなくとも構造体2～5が形成されたガラス基板1の全面に保護層6を形成

し、後でフォトリソグラフを行って、接続端子部2a、5a等の所望部位の保護層6を、ウェットエッチングまたはドライエッチングにより取り除いてもよい。さらに、保護層6の除去は、ショットブラスト法やテープ研磨法などを用いてもよい。

【0049】〔成膜装置〕保護層6は、大気開放による有機EL素子の劣化を極力防ぐために同一の真空装置内で形成することが望ましい。例えば、真空蒸着法とALE法を兼ね備えた成膜装置であれば、構造体2～5、保護層6まで同一チャンバ内で形成が可能である。また、真空中で素子を別の成膜装置へ搬送可能な機構を備えた成膜装置を用いて成膜すれば、同様の効果がある。例えば、上記と同じく構造体2～5を真空蒸着装置にて成膜した後、大気開放することなくALE装置に搬送し、保護層6をALE成膜することも可能である。

【0050】ところで、本実施形態によれば、構造体2～5の外表面に、有機発光材料3、4を被覆する保護層6をALE法により成膜した独自の構成を採用している。上述のように、ALE法は、被形成体の表面で反応するのを利用するため、被形成体の表面形状に沿って均一な厚みの膜を形成できる。そのため、ALE法により形成された保護層6は、構造体2～5の外表面に段差や異物等が存在しても、均一な厚みの膜として形成される。

【0051】そのため、本実施形態によれば、従来のCVD法等により形成される膜と比べて、保護層6の構造体2～5に対する被覆性を向上させることができる。そして、水分に対する抵抗性も良好とできるため、水分により構造体2～5において表示画素G中に無発光領域が形成されるのを防止することができる。

【0052】また、上記図5に示す様に、保護層6の上に、保護層6を保護する樹脂膜7を形成すれば、この樹脂膜7により、その下の保護層6が保護されるため、保護層6を薄くしても水分に対する抵抗性を確保できる。そして、保護層6を薄くできるということは、ALE法による保護層6の成膜時間を短縮でき、スループットを向上させることができる。

【0053】また、上述のように、保護層6の成膜時の温度が、有機発光材料3、4のTg点よりも大きいと、保護層6の成膜中に、下地である構造体2～5中の有機発光材料3、4が徐々に結晶化して発光効率が低下してしまう可能性がある。しかし、上述した本実施形態の好ましい形態によれば、ALE法による保護層6の成膜を、有機発光材料3、4のTg点以下の成膜温度にて行うようにしているため、そのような問題を回避でき、より発光効率の高い有機EL素子100を提供することができる。

【0054】次に、限定するものではないが、本実施形態における保護層6の構造体2～5に対する被覆性向上の効果について、より具体的に述べる。保護層6とし

て、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜（アモルファス性膜）をプラズマCVD法により約 $2\mu\text{m}$ の厚さで封止した素子（X素子、上記従来公報に基づく比較例）と、ALE法により $\text{Al}_2\text{O}_3$ を約 $400\text{nm}$ 成膜した素子（Y素子、上記図1に相当）と、ALE法により $\text{Al}_2\text{O}_3$ を約 $50\text{nm}$ 成膜した後に、パラキシレン重合体を蒸着にて約 $2\mu\text{m}$ 成膜した素子（Z素子、上記図5に相当）との3種類の素子を用意した。尚、X素子、Y素子及びZ素子は保護層6以外はすべて同条件で作成した素子である。

【0055】これらX、Y、Zの各素子について、高温高湿作動試験により寿命の比較を行なった。試験条件は、 $65^\circ\text{C}$ 、 $95\%\text{RH}$ の雰囲気内で動作することとした。図6は、その時の動作時間（Hr）に伴う輝度（ $\text{cd}/\text{m}^2$ ）の変化を示すグラフである。なお、この時の輝度測定条件として、発光面積の減少に合わせて電流を調整し、電流密度を一定にした。図6より明らかなように、Y素子（実線）とZ素子（破線）は、輝度の低下がX素子（1点鎖線）に対して緩やかである。

【0056】また、図7は、上記高温高湿作動試験において、200時間作動後の発光領域（上記表示画素Gの1個）を模式的に示した図である。図7において（a）はX、Y、Zの各素子における初期の状態であり、

（b）はX素子の200時間作動後の状態、（c）はY素子及びZ素子の200時間作動後の状態を示している。ここで、図7（a）において存在するダークスポットD2は、もともと有機発光層4等の上に存在するゴミ等の異物に起因するものである。

【0057】そして、図7から、Y及びZ素子では、ALE法による保護層6のカバーレージが良く、陰極5のエッジ部から発生するダークエリアD1や保護層6に発生するピンホール等に起因するダークスポットD2（即ち非発光領域）の増加や進行が抑制されており、ピンホールやエッジ部のカバーレージが不完全なX素子は、水分の侵入によりダークエリアD1及びダークスポットD2が大きくなり、また、ダークスポットD1の数が増加していることがわかる。

【0058】（第2実施形態）ところで、通常、ALE法により形成された保護層6は、保護層6自体が縮むような応力（以下、引っ張り応力という）が発生し、保護層6にクラック（亀裂）等が発生する可能性がある。このクラックが発生すると、保護層6の構造体に対する被覆性の低下、ひいては、水分に対する抵抗性の悪化を招く。

【0059】ここで、保護層6に発生する応力は、熱履歴によって発生する熱応力と、膜本来のもつ真応力とに分離できる。熱応力は、ガラス基板1を、ソーダ硝子等アルカリ金属類を多く含むガラス基板を用いることによって、ある程度小さく出来る。これらガラス基板は熱膨張係数が大きいいため、成膜中の加熱による膨張、収縮により、薄膜の熱収縮による応力の発生を小さく出来るか

らである。上記真応力は、保護層6の成長過程で体積収縮が発生することが要因であり、この真応力がALE法により形成された上記保護層6の引っ張り応力の主因と考えられる。

【0060】本第2実施形態は、上記第1実施形態に加えて、更に、この保護層6に発生する応力の問題を解決すべく、保護層6に応力の緩和機能を持たせたものである。即ち、本実施形態では、保護層6を、保護層6を構成する成分中に、応力を緩和するための応力緩和成分を含有させたものとする。

【0061】例えば、ALE法にて成膜された $\text{Al}_2\text{O}_3$ よりなる保護層6は、引っ張り応力が大きい。この場合、ALEの利点を生かし且つ応力を下げるために、この保護層6に、N（窒素原子）等の原子または分子を応力緩和成分として加えることにより、保護層6の引っ張り応力を低下させることができる。これは、応力緩和成分の添加によって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造が乱れると考えられるためである。

【0062】そして、この応力緩和成分を含有する保護層6の形成は、ALE法による保護層6の成膜時に、保護層6を構成する材料ガスとともに、該材料ガスとは異なり応力緩和成分として作用する元素成分を含むガス（以下、応力緩和ガスという）を使用することにより、可能である。

【0063】例えば、ALE法により $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中に応力緩和成分としてのN原子を含有させるためには、ALE法による成膜時に、保護層6を構成する材料ガスであるTMAや $\text{H}_2\text{O}$ とともに、応力緩和ガスとして $\text{NH}_3$ や $\text{N}_2\text{H}_4$ 等の窒素化合物のガスを使用すれば良い。例えば、 $\text{NH}_3$ を使用した場合には、次のような各方法を採用することができる。

【0064】①TMA導入→バージ→ $\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_3$ 導入（ $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{NH}_3$ とを同時に導入）→バージ…といったサイクルで $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜を保護層6として形成する方法、②TMA導入→バージ→ $\text{H}_2\text{O}$ 導入→バージ→TMA導入→バージ→ $\text{NH}_3$ 導入→バージ…といったサイクルで $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層と $\text{AlN}$ 層を交互に成膜し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ + $\text{AlN}$ の積層膜を保護層6として形成する方法、③TMA導入→バージ→ $\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_3$ 導入→バージ…を所望のサイクル数だけ繰り返して、次にTMA導入→バージ→ $\text{NH}_3$ 導入→バージ…を所望のサイクル数繰り返して、 $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ + $\text{AlN}$ の積層膜を保護層6として形成する方法。

【0065】このようにALE法により応力緩和成分が含有されてなる保護層6としては、上記方法①のように $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜の単層よりなるものや、上記方法③のように応力緩和成分（N）を含有する層同士が積層されたもの、つまり、保護層6全部が、応力緩和成分が含有されてなる層として構成されていてもよいが、上記方法②のように、応力緩和成分（N）を含有する層（ $\text{Al}$

N)と応力緩和成分を含有しない層( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )とを積層した積層構造でも良い。

【0066】ここで、TMAと $\text{NH}_3$ の反応によるAlN薄膜の原子層成長においては、一般に、実用的な成膜レートと完全な反応という観点から、成膜温度は300℃以上が望ましいとされているが、本発明では成膜レートを問題とせず、反応も均一でなくてもよいため、低温でもかまわない。即ちサイクルの手順も限定しない。

【0067】しかし、 $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ やAlNは、その密度によっては導電性を示すこともあるため、陰極5上に直接これを形成すると、配線間短絡などの問題を引き起こす場合がある。そのため、陰極5に直接接する部分は、例えば1〜50nm程度の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を成膜しておき、その後、 $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ やAlNを成膜することが望ましい。

【0068】または、 $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ やAlNが陰極5と直接接している場合は、導電性を示さないように、Nを例えば5wt%以下になるよう成膜を制御したほうが望ましい。その制御法は、ALE法においては、 $\text{NH}_3$ ガスの濃度を小さくすることが簡便であるが、1サイクルあたりの $\text{NH}_3$ ガスの導入時間(パルス時間)を短くしたり、導入する回数を減らしてもよい。

【0069】また、保護層6として $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜を形成する場合には、保護層6を構成する材料ガスとしてのTMAやTEA、DMAHと応力緩和ガスとしての窒素化合物を反応させる以外にも、ジメチルアミノジメチルアルミニウム( $(\text{CH}_3)_2\text{NAl}(\text{CH}_3)_2$ )、ジメチルアミノジエチルアルミニウム( $(\text{CH}_3)_2\text{NAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ )、トリメチルアミノアルカン $\text{AlH}_3$ : $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 等のアミノアルキル金属原料や、ジメチルアルミニウムアジド( $(\text{CH}_3)_2\text{AlN}_3$ )、ジエチルアルミニウムアジド( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlN}_3$ )等のアジド化合物等を用いて、これらと $\text{H}_2\text{O}$ や $\text{O}_3$ 等と反応させても良い。

【0070】次に、限定されるものではないが、本実施形態に係る応力緩和成分を含有する保護層6について、その応力低減の効果等について検証した一例を示す。本検証例では、ガラス基板1のみを用い、その上に直接、応力緩和ガスとして $\text{NH}_3$ ガスを用いて保護層6としての $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜を形成した。図8は、本検証例における保護層6の形成方法を示す工程の流れ図である。

【0071】まず、洗浄したガラス基板1(35mm×45mm)を反応炉に入れた。その反応炉を40Pa程度の真空にし、 $\text{N}_2$ ガスを400sccm程度流しながら、基板1を加熱し、基板温度を130℃に安定させた。その後、TMAを原料ボトル内にて28℃、 $\text{H}_2\text{O}$ を原料ボトル内にて室温(24℃)に保持し、減圧下で気化させ、キャリアガスである $\text{N}_2$ ガス(流量400sccm)により、反応炉へ導入した。また、 $\text{NH}_3$ ガスは、ボンベから供給し(流量10sccm)、 $\text{N}_2$ 希釈

ガス(流量390sccm)とミキシングしながら反応炉へ導入した。

【0072】反応炉へのガスの導入は次のように行った。まず、気化TMAを0.6秒導入した後、パージとして $\text{N}_2$ ガスを2.4秒導入した。その後、同様に、気化 $\text{H}_2\text{O}$ を0.6秒、 $\text{N}_2$ パージガスを1.8秒、 $\text{NH}_3$ ガスを1.0秒、 $\text{N}_2$ パージガスを2.0秒、順次導入し、成膜を行った。このTMA導入→パージ→ $\text{H}_2\text{O}$ 導入→パージ→ $\text{NH}_3$ 導入→パージのサイクルを5000回繰り返して、成膜を行った。この間、反応炉の圧力は150〜300Paであり、基板温度は反応炉内のヒータによって130℃に保持した。

【0073】成膜が終了した後は、 $\text{N}_2$ ガスを400sccm導入しながら、放置冷却を行い、基板温度が70℃になった時点で反応炉を大気圧にし、基板1を取り出した。これにより、保護層6として、膜厚約430nmの $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜が得られた。その組成はRBS(ラザフォード後方散乱法)により、Al:O:Nの原子量比(x:y:z)で、6:8:1であることが確かめられた。

【0074】また、ガラス基板1における成膜前後の変形(反り量)から、図9に示す様に、この $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜による応力は、約110MPaの引っ張り応力であることが確認された。なお、図9に示す様に、基板温度100℃、TMA+ $\text{H}_2\text{O}$ によるALE法で形成された膜厚400nmの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜(上記図3の形成方法による保護層)は、アモルファスであり、内部応力は約430MPaで引っ張り応力を示す。即ち、本検証例によれば、保護層6に応力緩和成分であるNを添加することにより、保護層6に発生する引っ張り応力を緩和できることが確認できた。

【0075】従って、本実施形態の応力緩和成分を含有する保護層6を適用した有機EL素子によれば、クラックや剥離といった保護層6の損傷を防止することができ、保護層6の構造体2〜5に対する被覆性を、より確実に向上させることができる。

【0076】(第3実施形態)本第3実施形態も、上記第2実施形態と同じく、保護層6に発生する応力を緩和して亀裂等の損傷の可能性を低減した保護層6を実現するものである。上記第2実施形態は、保護層6に応力緩和成分を含有させるという発想に基づくものであったが、本実施形態は、保護層6を、互いに内部に発生する応力の異なる層を積層してなるものとし、それによって、保護層6を、比較的応力が低く応力を緩和する膜(以下、応力緩和膜という)と比較的応力が高く応力を緩和しにくい膜(以下、非応力緩和膜という)との組合せとするという発想に基づくものである。

【0077】具体的には、保護層6を、ALE法における成膜条件を互いに異ならせることで膜質の異なる膜を積層した構成とする。このとき、保護層6においては、



膜質（内部に発生する応力）の異なる互いの膜の構成元素が同一であってもかまわないし、全く異なる組成であってもよい。即ち、保護層6の原料、得られる保護層6の種類を問わず、保護層6全体での応力を小さくできれば良い。

【0078】圧縮応力（以下、応力の数値に－（マイナス）を付す）を有する膜と引っ張り応力を有する膜とを組み合わせるか、圧縮または引っ張りを問わず応力の小さい膜同士を組み合わせ、全応力が1層のものより小さくなればよく、その層数や、構成比も問わない。結果として保護層6の全応力が小さくなり、構造体2～5上に成膜したとき、保護層6に発生する応力が原因で、保護層6にクラックや剥離等が発生しなければ良い。

【0079】数値としてあげるならば、経験的に、その全応力は－150MPa～150MPaであることが望ましく、さらに言えば、－50MPa～50MPaであることが望ましい。また、例えば、成膜条件の異なる膜同士の構成元素が同一の場合は、成膜温度、ガス供給量、基板上の流速等の成膜条件を成膜中に変更することで、互いに同一構成元素よりなるけれども膜質の異なる膜が積層される。

【0080】TMAとH<sub>2</sub>OからALE法によってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を成膜する場合を例にとれば、基板温度（成膜温度）を、例えば30℃から80℃程度の低温にすることによって、通常の基板温度（例えば100℃）で成膜されたものよりも応力が低減された応力緩和膜を形成することができる。さらに、酸化反応ガスであるH<sub>2</sub>Oの供給量を、例えば導入時間を短くするなどして少なくし、反応率を低下させても良く、この場合にも、応力緩和膜を形成することができる。

【0081】ここで、基板温度を下げると基板への吸着量は低下するため、TMAの供給量は通常の基板温度の時よりも多くした方がよい。供給量は原料ボットの温度を上げれば簡単に増加させることができる。こうして成膜を行えば、未反応のメチル基や、炭素が膜中に多く残留し内部欠陥が発生するはずであり、それによって、応力が低減された応力緩和膜を形成できる。

【0082】この内部欠陥は非常に微視的なものなので、ALE成膜の基本である基板吸着さえ理想的であれば、ピンホールやステップカバレージを保証できる。有機EL素子の信頼性を考慮すれば、さらに緻密な薄膜を、その上部または下部に積層した方がよい。この場合は、基板温度を100℃から140℃程度の高温領域で、同一反応炉内で連続的にALE成長させればよい。

【0083】これら異なった条件で成膜された各層の膜厚や膜厚比は問わない。またその層数や構造は限定しないので、内部欠陥の多い応力緩和膜と、内部欠陥の少ない非応力緩和膜とを組み合わせ、結果として保護層6全体の全応力が小さくなればよい。

【0084】また、ALE法による2層以上の保護層6

を異種材料で構成してもよい。例えば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜とSiO<sub>2</sub>膜とを組み合わせても良い。SiO<sub>2</sub>は、例えば、SiCl<sub>4</sub>の液体原料を気化させたガスとH<sub>2</sub>Oとを反応させることで形成することができる。この原料の組み合わせにおいて、100℃前後の基板温度とすれば、SiO<sub>2</sub>膜内部にCl等の残留元素が多くなるため、応力を低減できる。

【0085】次に、限定されるものではないが、本実施形態について、以下の各検証例（第1及び第2の検証例）を参照して、より具体的に述べる。これら各検証例では、ガラス基板1のみを用い、その上に直接、保護層6を形成し、応力低減効果を検証したものである。

【0086】〔第1検証例〕本例では、保護層6における成膜条件の異なる膜同士の構成元素が同一の場合に、成膜温度を変更することによって互いに膜質を変化させた膜を、積層した例を示すものである。図10は、本検証例における保護層6の形成方法を示す工程の流れ図である。

【0087】洗浄したガラス基板1（35mm×45mm）を反応炉に入れ、その反応炉を40Pa程度の真空にし、N<sub>2</sub>ガスを400sccm程度流しながら基板1を加熱し、基板温度を50℃に安定させた。その後、TMAを原料ボット内にて28℃、H<sub>2</sub>Oを原料ボット内にて室温（24℃）に保持し、減圧下で気化させ、次のようにして、キャリアガスであるN<sub>2</sub>ガス（流量400sccm）により、反応炉へ導入した。

【0088】まず、気化TMAを0.6秒導入した後、バージとしてN<sub>2</sub>ガスを2.4秒導入した。その後、同様に気化H<sub>2</sub>Oを0.2秒、N<sub>2</sub>バージガスを2.0秒のガス導入時間（パルス時間）にて導入した。このTMA導入→バージ→H<sub>2</sub>O導入→バージのサイクルを300回繰り返して、成膜を行った。この間、反応炉の圧力は150～300Paであり、基板温度は反応炉内のヒータによって50℃に保持した。

【0089】その後、N<sub>2</sub>ガスを400sccm導入しながら、基板温度を100℃に安定させた。この後、基板温度50℃のときと同様のパルス時間にて、TMA導入→バージ→H<sub>2</sub>O導入→バージのサイクルを2000回繰り返して、成膜を行った。成膜が終了した後は、N<sub>2</sub>ガスを400sccm導入しながら、放置冷却を行い、基板温度が70℃になった時点で反応炉を大気圧にし、基板1を取り出した。

【0090】これにより、保護層6として、総膜厚が約320nmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜が得られた。また、ガラス基板1の成膜前後の変形（反り量）から、図11に示す様に、本例の保護層（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）6の全応力は、約140MPaの引っ張り応力であることが確認され、上記第1実施形態に示されたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜（上記図3の工程にて形成されたもの）と比較して、応力を低下できたことが確認できた。

【0091】従って、上記第1検証例に代表されるような保護層6を適用した有機EL素子100によれば、同一材料であっても成膜条件を異ならせることにより互いに膜質を変えた膜を積層してなる保護層6を形成することができるため、相対的に応力緩和膜と非応力緩和膜とを形成することができる。上記第1検証例では、基板温度50℃で先に形成した $Al_2O_3$ 膜が応力緩和膜、基板温度100℃で後に形成した $Al_2O_3$ 膜が非応力緩和膜となる。

【0092】そして、応力緩和膜により、応力を緩和することができる。また、上述のように、内部欠陥等の多い応力緩和膜は、構造体に対する被覆性が不十分となりやすいが、この点については、内部欠陥の少ない非応力緩和膜の方にて、被覆性を確保できるので大丈夫である。そのため、保護層6に発生する応力を緩和して亀裂等の損傷の可能性を低減した保護層6を実現することができ、保護層6の構造体2〜5に対する被覆性を、より確実に向上させることができる。

【0093】〔第2検証例〕本例では、保護層6における成膜条件の異なる膜同士を、互いに異種材料で構成することによって膜質を変化させた例を示すものである。図12は、本検証例における保護層6の形成方法を示す流れ図である。洗浄したガラス基板1(35mm×45mm)を反応炉に入れ、その反応炉を40Pa程度の真空にし、 $N_2$ ガスを400sccm程度流しながら基板1を加熱し基板温度を130℃に安定させた。

【0094】その後、 $SiCl_4$ および $H_2O$ を原料ボトル内にて気化させ、次のようにして、キャリアガスである $N_2$ ガス(流量400sccm)により、反応炉へ交互に導入した。気化 $SiCl_4$ を1.0秒導入した後、 $N_2$ ガスを2.4秒導入した。その後、同様に気化 $H_2O$ を3.0秒、 $N_2$ バージガスを6.0秒のガス導入時間(パルス時間)にて導入した。この $SiCl_4$ 導入→バージ→ $H_2O$ 導入→バージのサイクルを2000回繰り返して、成膜を行い、 $SiO_2$ 膜を成膜した。

【0095】その後、 $N_2$ ガスを400sccm導入しながら、基板温度を100℃に安定させた。この後、TMAおよび $H_2O$ を原料ボトル内にて気化させ、次のようにして、キャリアガスである $N_2$ ガス(流量400sccm)により、反応炉へ交互に導入した。

【0096】気化TMAを0.6秒導入した後、 $N_2$ ガスを2.4秒導入した。その後、同様に気化 $H_2O$ を0.2秒、 $N_2$ バージガスを2.0秒のガス導入時間(パルス時間)にて導入した。このTMA導入→バージ→ $H_2O$ 導入→バージのサイクルを2000回繰り返して、成膜を行い、 $SiO_2$ 膜の上に $Al_2O_3$ 膜を成膜した。成膜が終了した後は、 $N_2$ ガスを400sccm導入しながら、放置冷却を行い、基板温度が70℃になった時点で反応炉を大気圧にし、基板1を取り出した。

【0097】これにより、保護層6として、膜厚約70

nmの $SiO_2$ 膜と膜厚約160nmの $Al_2O_3$ 膜との積層膜が得られた。また、ガラス基板1の成膜前後の変形(反り量)から、図13に示す様に、その保護層( $SiO_2+Al_2O_3$ )6の全応力は、約50MPaの引っ張り応力であることが確認され、上記第1実施形態に示された $Al_2O_3$ 膜(図3の工程にて形成されたもの)と比較して、応力を低下できたことが確認できた。

【0098】従って、上記第2検証例に代表されるような保護層6を適用した有機EL素子100によれば、ALE法による2層以上の保護層6を異種材料で構成することにより、互いに膜質を変えた膜を積層してなる保護層6を形成することができるため、相対的に応力緩和膜と非応力緩和膜とを形成することができる。

【0099】上記第2検証例では、基板温度130℃で先に形成した $Al_2O_3$ 膜が非応力緩和膜、基板温度100℃で後に形成した $SiO_2$ 膜が応力緩和膜となり、応力緩和膜にて応力緩和効果が得られ、非応力緩和膜にて被覆性を確保できる。そして、亀裂等の損傷の可能性を低減した保護層6を実現することができ、保護層6の構造体2〜5に対する被覆性を、より確実に向上させることができる。

【0100】(第4実施形態)図14に本発明の第4実施形態に係る有機EL素子200の部分的な概略断面構成を示す。上記各実施形態では、保護層6はALE法のみにより成膜されたものであったが、本実施形態は、構造体2〜5の上に形成された保護層6を、ALE法により形成された層(ALE層という)6aと、ALE法とは異なる方法により形成された層(非ALE層という)6bとの組合せから構成したことを特徴とするものである。

【0101】本例では、保護層6は、厚さ数nm〜数十nmの $Al_2O_3$ よりなるALE層6aと厚さ数nm〜数十nmのCVD法により形成された $Al_2O_3$ よりなる非ALE層6bとが交互に積まれたものである。ここで、ALE層6aが構造体2〜5の直上に形成され、非ALE層6bがALE層6aの上に形成され、以降、順次交互に積層されている。なお、図示例では4層だが層数は限定しない。

【0102】次に、本実施形態の保護層6の形成方法について述べる。図15は、本実施形態に係る成膜装置の模式的な構成を示す図である。この成膜装置は、まず、ALE法によりALE層6aである $Al_2O_3$ 膜を形成し、続いて、同じ装置内にて、CVD法により非ALE層6bである $Al_2O_3$ 膜を形成するものである。

【0103】10は例えばステンレス等より区画形成された密閉構造の真空室であり、その内部は排気通路11とつながっている。そして、真空室10の内部は、図示しない真空ポンプ(メカニカルブースターポンプやロータリーポンプ等)を用いて、排気通路11から真空に引かれている。

【0104】真空室10の内部には、例えばチタン等により密閉構造に形成された反応室12が設置されている。反応室12の壁部には、図示しない制御回路等にて作動制御される電動開閉式のシャッター13が形成されている。このシャッター13を開閉することで反応室12内への基板の出し入れを行ったり、シャッター13の開度調整によって反応室12内の圧力を調整したり、シャッター13を全開することでパージの促進を行うようになっている。

【0105】また、反応室12内へTMAガス、 $H_2O$ ガス及び $N_2$ ガスを供給するためのステンレス等よりなる各配管系14、15、16、17が設けられている。配管系14はTMAガスの配管系（TMA配管系）であり、反応室12内へTMAガスを導入するためのものである。配管系15は $N_2$ ガスの配管系（TMA除去用 $N_2$ ガス配管系）であり、TMA配管系14によってTMAガスを所定の時間流した後に、残存するTMAガスを除去するためのパージガスとしての $N_2$ ガスを流すために利用する。

【0106】配管系16は反応ガスである $H_2O$ ガスの配管系（水配管系）であり、TMA除去用 $N_2$ ガス配管系15によってパージガスを流した後、反応室12内へ $H_2O$ ガスを導入するためのものである。配管系17は $N_2$ ガスの配管系（水除去用 $N_2$ ガス配管系）であり、水配管系16によって $H_2O$ ガスを所定の時間流した後に、残存する $H_2O$ ガスを除去するためのパージガスとしての $N_2$ ガスを流すために利用する。

【0107】これらTMA配管系14、水配管系16、各 $N_2$ ガス配管系15、17は各々、図示しない制御回路等によって作動制御される図示しないバルブ及びガス供給源を有しており、それぞれ、吸着ガス供給手段、反応ガス供給手段、パージ手段を構成している。

【0108】そして、各配管系14～17のバルブは、所定のタイミングにて開閉されるようになっており、それによって、反応室12へのガス供給は、TMA、 $N_2$ ガス（パージガス）、 $H_2O$ ガス、 $N_2$ ガス（パージガス）の順に、切り替えて交互に供給されるようになっている。なお、配管系14～17は、真空室10を貫通して（貫通部は密封構造となっている）、接続用のボルト等により反応室12に接続されている。

【0109】また、反応室12の内部には、薄膜が形成される基板（ガラス基板等）18を搭載するヒータ付き基板ホルダ19が設置されている。この基板18は、上記各実施形態における構造体2～5までが形成されたガラス基板1に相当するものである。基板ホルダ19は、例えば、基板18が搭載可能な面積を有する金属板の下に均一加熱可能なようにシースヒータを取り付けたものとする。

【0110】更に、基板ホルダ19は、基板温度を測定するための図示しない熱電対を有しており、図示しない

温度制御回路によって該熱電対の測定値を検知しつつ、基板18を所望の温度に加熱可能となっている。また、この基板ホルダ19は、反応室12内へ基板18を出し入れするために、搬送可能になっている。

【0111】かかる成膜装置においては、まず、基板18をヒータ付き基板ホルダ19に設置搭載し、真空室10を通して、シャッター13の部分から反応室12内に搬送する。そこで、所望の反応が起こる以上の温度（本例では $100^{\circ}C$ ）まで、基板18を基板ホルダ19により、加熱する。

【0112】基板18が所望の温度（例えば $100^{\circ}C$ ）に達したら、TMA配管系14からTMAガスを反応室12に送り込む。その供給流量、及び、TMA配管系14とは逆側にあるシャッター13の開閉度を適宜制御することにより、反応室12内の雰囲気圧を数百Pa程度に保つことができ、基板18にTMAが一層だけ吸着する。その後、シャッター13を全開にして、TMA除去用 $N_2$ ガス配管系15より $N_2$ ガスを流すことにより、反応室12内に残留するTMAガスを除去することができる。

【0113】次に、 $H_2O$ ガスを水配管系16から反応室12へ送り込む。その供給流量、及び、水配管系16とは逆側にあるシャッター13の開閉度を適宜制御することにより、反応室12内の水蒸気圧を一定に保つことができ、基板18に吸着したTMAと反応させて $Al_2O_3$ を形成することができる。その後、シャッター13を全開にして、水除去用 $N_2$ ガス配管系17より $N_2$ ガスを流す。それにより、反応室12内に残留する $H_2O$ を除去することができる。

【0114】このようにALE法による成膜サイクル（TMA導入→パージ→ $H_2O$ 導入→パージ）を所望の膜厚に達するまで繰り返し、1層目のALE層6aを形成した後、以下のようなCVD法による成膜を開始する。なお、CVD成膜における成膜温度（基板温度）は、上記ALE法による成膜温度と同じ $100^{\circ}C$ とするが、これに限定するものではなく、室温でもよい。

【0115】まず、TMAを気化して、そのガスをTMA配管系14から反応室12に送り込む。そのTMAガスの量を制御するとともに、TMA配管系14と逆側にあるシャッター13の開閉度を制御して、反応室12の雰囲気圧を数百Pa以上に保つ。そうすると、TMAが基板18に吸着するのはもとより、基板18周辺に滞留する。

【0116】その後、上記シャッター13を全開にして、TMA除去用 $N_2$ ガス配管系15より窒素ガスを流すことなく、 $H_2O$ を気化して、そのガスを水配管系16から反応室12に送り込む。そうすると、基板18上はもとより、基板18周辺の気相でもTMAと $H_2O$ とが反応して、 $Al_2O_3$ を形成することができる。こうして、基板18においてALE層6a上に、非ALE層6bが

形成される。このようなCVD成膜では、成膜レートが速いため、膜中の空孔が成膜途中で消滅することが少なく、内部応力を低減できる。

【0117】このように、本実施形態によれば、保護層6をALE法により成膜されたALE層6aとCVD法により成膜された非ALE層6bとの組み合わせにより構成しているため、互いの層6a、6bの膜質を変えることができ、ALE層6aを上記非応力緩和膜として、非ALE層6bを上記応力緩和膜としてそれぞれ機能させることができる。

【0118】ALE層6aの内部応力は100℃程度の低温で成膜しても、例えば400nmの厚さで約430MPaになるが、CVD法により成膜された非ALE層6bでは-150MPa程度に落とすことができる。従って、ALE層6aと非ALE層6bとの多層膜よりなる保護層6全体の全応力は、例えば400nmの厚さで150MPa程度に落とすことができる。

【0119】また、応力緩和膜として機能する非ALE層6bは、膜内に内部欠陥等の多い膜となるので構造体2〜5に対する被覆性が不十分となりやすい。しかし、本実施形態の有機EL素子200によれば、図16に示す様に、非ALE層6bにカバレッジ不良部K1やピンホールK2が発生しても、その下、即ち、構造体2〜5の直上を被覆するALE層6aの被覆性が良いため、水分に対する抵抗性は問題ない。なお、図16は、上記図2において陰極5が無い部分の断面に対応した断面図である。

【0120】よって、本実施形態においても、保護層6に発生する応力を緩和して亀裂等の損傷の可能性を低減した保護層6を実現することができ、保護層6の構造体2〜5に対する被覆性を、より確実に向上させることができる。さらに、本実施形態によれば、保護層6の一部を成膜レートの速いCVD法により形成するため、保護層6の全部をALE法にて成膜する場合に比べて、成膜時間を短くすることができる。なお、ALE法とは異なる方法はスパッタ法等でも良い。

【0121】(第5実施形態)図17に本発明の第5実施形態に係る有機EL素子300の部分的な概略断面構成(上記図16に対応した断面)を示す。本実施形態は、上記第4実施形態を変形したもので、第4実施形態とは、構造体2〜5に対するALE層6aと非ALE層6bの積層順を逆にしたものである。即ち、図17に示す様に、非ALE層6bが構造体2〜5の直上に形成され、ALE層6aが非ALE層6bの上に形成された2層構造としている。

【0122】ここで、本実施形態の保護層6の形成方法の一例を述べる。まず、大気開放による有機発光材料の劣化を極力防ぐために、構造体2〜5を形成したものと同一の真空蒸着機内で、抵抗加熱蒸着法により、厚さ200nmのGeO(酸化ゲルマニウム)を非ALE層6

bとして形成した。続いて、この非ALE層6bの上に、上記図3に示す形成方法と同様にして、TMAとH<sub>2</sub>Oを原材料としたALE法により、厚さ400nmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をALE層6aとして成膜した。

【0123】なお、非ALE層6bとしてはGeOに限ったものではなく、比較的低温での蒸着が可能なSiO、LiF、AlF<sub>3</sub>などの無機膜でもよい。また、非ALE法による成膜としては、構造体2〜5を形成したものと同一の真空蒸着機でなくても良い。

【0124】また、ガラス基板1上に構造体2〜5を真空蒸着により形成した後、大気開放することなく、別の成膜装置に素子を搬送可能な機構を備えた成膜装置により、非ALE層6bを成膜するならば、その成膜法(非ALE法)も蒸着法に限定しない。例えば、陽極2から陰極5までを真空蒸着機にて成膜した後、大気開放することなくCVD装置に搬送し、Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>を非ALE層6bとして成膜することも可能である。

【0125】また、CVD法の場合はガス圧等による成膜条件により、非ALE層6bに発生する応力を調整し易いという利点も生かされる。なんとすれば、ALE層6aを構成するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等は、上述のように引っ張り応力を示す傾向があるので、Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>を圧縮応力とすれば、これら引っ張り応力と圧縮応力とが相殺して保護層6の損傷や剥離の防止を図れるからである。

【0126】また、非ALE層6bは、無機膜に限定されるものではなく、バラキシレン重合体、ポリイミドといった有機膜を用いてもよい。特に、これら有機膜は弾性率が極めて低いので、上層のALE層6a(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)に発生する引っ張り応力を緩和できるという利点がある。

【0127】ただし、これら有機膜は極性が弱いために、反応ガスの化学吸着を前提とするALE法においては、これら有機膜の上には膜が成長し難い、もしくは、有機膜とALE法による膜との界面の密着力が弱くなる懸念がある。従って、非ALE層6bとしての有機膜の上に、ALE層6aを形成するに先立っては、シランカップリング剤など適当なカップリング剤を用いることが望ましい。

【0128】また、非ALE層6bとして、これら有機膜を適用する場合の別の懸念点としては、無機膜に比べて耐湿性が劣ることと、化学的・物理的安定性が劣ることである。従って、ALE層6aの成膜用装置に有機EL素子に移し替えるときに、やむなく一度大気開放せざるを得ないような場合、大気湿度による有機EL素子の特性劣化を予防するために、少なくとも非ALE層6bとしての有機膜は1μm程度の厚さを確保して成膜しておくことが望ましい。ただし、この厚さは大気開放する時間、大気中の湿度に依存する。

【0129】また、非ALE層6bとしての有機膜が、その上に、ALE層6aをALE法により成膜するとき

の原料ガスにより侵され、該有機膜の直下の有機発光材料3、4に原料ガスのダメージが生じてしまうことを回避するためにも、非ALE層6bとしての有機膜は、1 $\mu$ m程度の厚さに成膜しておくのが望ましい。

【0130】このように、本実施形態によっても、上記第4実施形態と同様に、保護層6をALE層6aと非ALE層6bとの組み合わせにより構成しているため、互いの層6a、6bの膜質を変えることができ、ALE層6aを上記非応力緩和膜として、非ALE層6bを上記応力緩和膜としてそれぞれ機能させることができる。

【0131】また、上記図17に示す様に、非ALE層6bにカバレッジ不良部K1やピンホールK2が発生しても、その上を被覆するALE層6aの被覆性が良いため、水分に対する抵抗性は問題ない。つまり、ALE層6aにより、保護層6の被覆性が確保される。

【0132】よって、本実施形態においても、保護層6に発生する応力を緩和して亀裂等の損傷の可能性を低減した保護層6を実現することができ、保護層6の構造体2〜5に対する被覆性を、より確実に向上させることができる。さらに、本実施形態においても、保護層6の全部をALE法にて成膜する場合に比べて、成膜時間を短くすることができる。

【0133】(他の実施形態)なお、有機発光材料としてのホール輸送層や有機発光層は上記のものに限定されるものではなく、公知の材料等を適宜使用することができる。さらには、一対の電極間に有機発光材料としてのホール輸送層及び有機発光層を挟んでなるものに限らず、ホール注入層、電子輸送層や電子注入層等(これらも有機発光材料に相当する)が適宜存在するものでも良い。

【0134】要するに、本発明は、基板1上に、互いに対向する一対の電極2、5間に有機発光材料3、4を配置した構造体を備える有機EL素子において、構造体の外表面に、有機発光材料3、4を被覆するALE法により形成された保護層6を有することを、主たる特徴とするものであり、他の部分は適宜設計変更可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態に係る有機EL素子の部分断面図である。

【図2】図1に示す有機EL素子の概略平面図である。

【図3】上記第1実施形態に係る保護層の形成方法の一例を示す流れ図である。

【図4】ALE法による保護層の成膜温度と有機EL素子の電圧-輝度特性との関係を示す図である。

【図5】保護層を保護する膜を設けた有機EL素子の部分断面図である。

【図6】上記第1実施形態における保護層の被覆性向上効果を具体的に示す図である。

【図7】保護層の被覆性向上による非発光領域の抑制効果を示す図である。

【図8】本発明の第2実施形態に係る保護層の形成方法の一例を示す流れ図である。

【図9】上記第2実施形態における保護層の応力低減効果を示す図である。

【図10】本発明の第3実施形態に係る保護層の形成方法の一例を示す流れ図である。

【図11】図10に示す形成方法にて形成した保護層の応力低減効果を示す図である。

【図12】上記第3実施形態に係る保護層の形成方法の他の例を示す流れ図である。

【図13】図12に示す形成方法にて形成した保護層の応力低減効果を示す図である。

【図14】本発明の第4実施形態に係る有機EL素子の部分断面図である。

【図15】上記第4実施形態に係る成膜装置の構成図である。

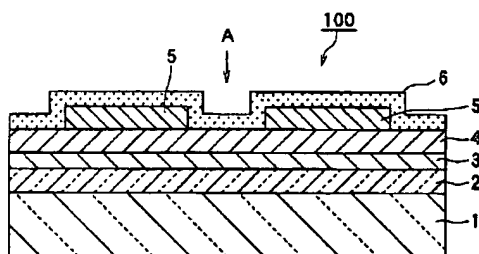
【図16】上記第4実施形態に係る保護層の被覆性向上効果を示す概略断面図である。

【図17】本発明の第5実施形態に係る有機EL素子の部分断面図である。

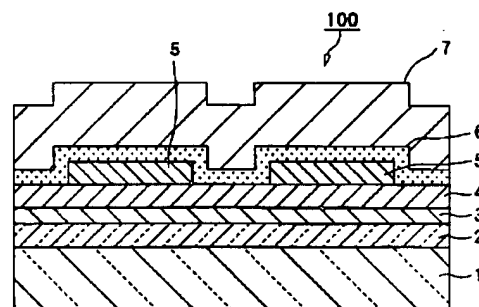
【符号の説明】

1…ガラス基板、2…陽極、3…ホール輸送層、4…有機発光層、5…陰極、6…保護層、6a…ALE層、6b…非ALE層。

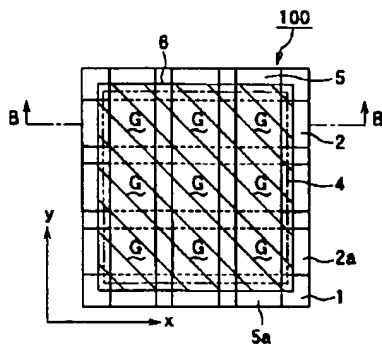
【図1】



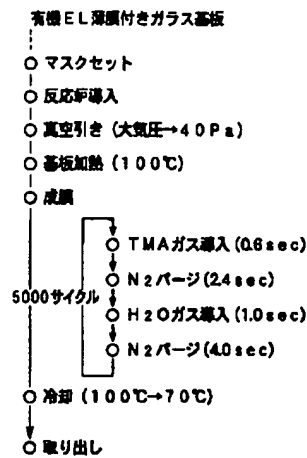
【図5】



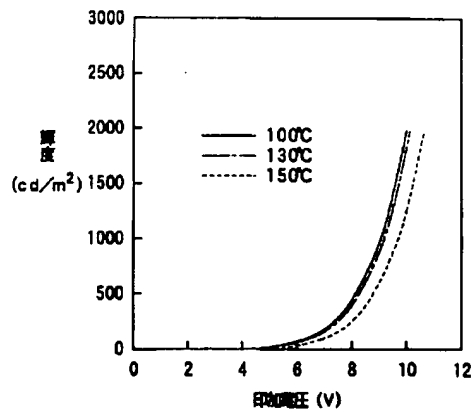
【図2】



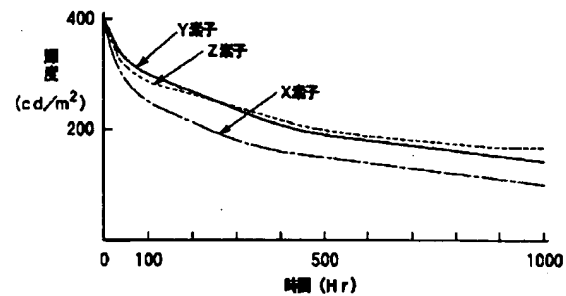
【図3】



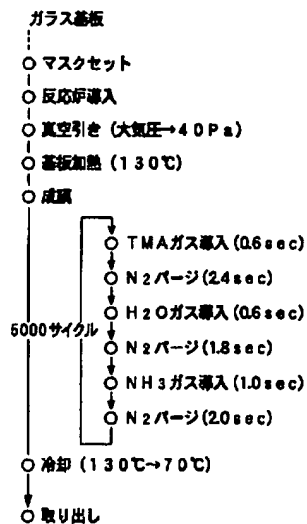
【図4】



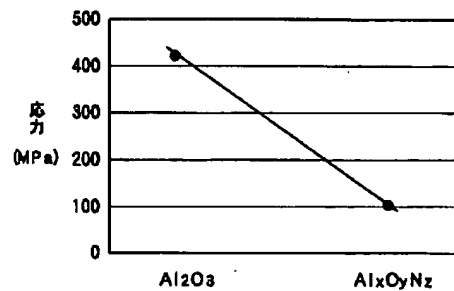
【図6】



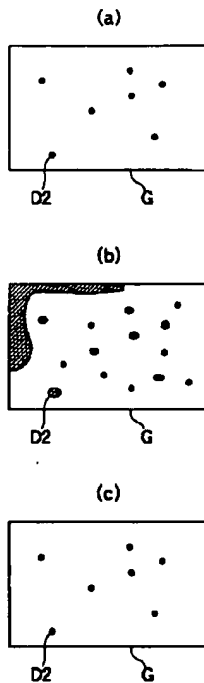
【図8】



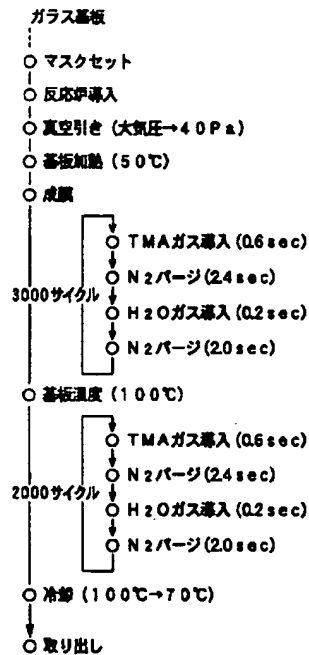
【図9】



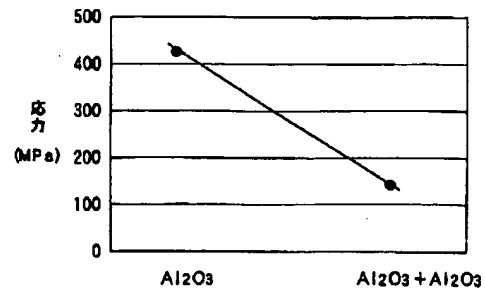
【図7】



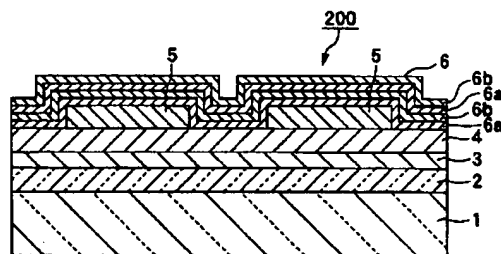
【図10】



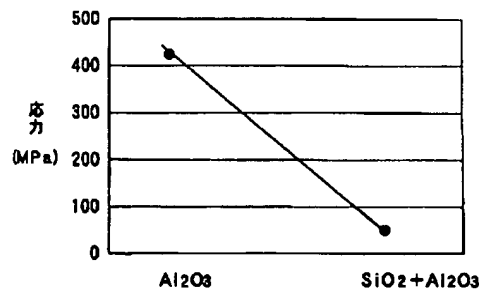
【図11】



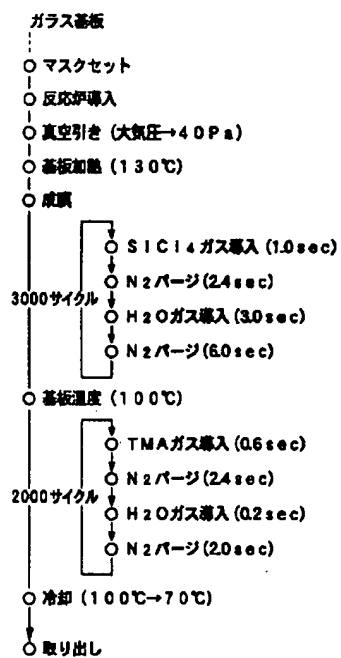
【図14】



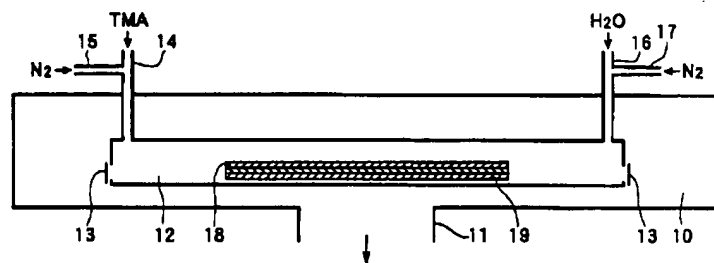
【図13】



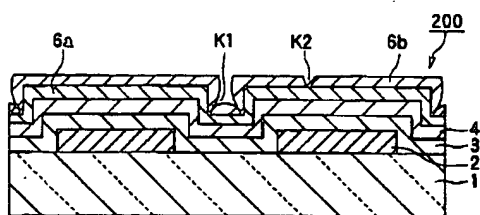
【図12】



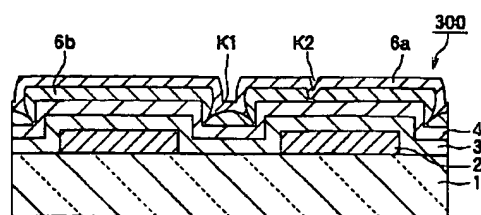
【図15】



【図16】



【図17】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 敦司  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内  
(72)発明者 鈴木 晴視  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

(72)発明者 尾崎 正明  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内  
(72)発明者 山内 毅  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

Fターム(参考) 3K007 AB13 BA06 BB00 CA01 CB01  
DA00 DB03 EB00 FA00 FA01  
FA03 GA00



**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**Bibliography.**

---

(19) [Country of Issue] Japan Patent Office (JP)  
(12) [Official Gazette Type] Open patent official report (A)  
(11) [Publication No.] JP,2001-284042,A (P2001-284042A)  
(43) [Date of Publication] October 12, Heisei 13 (2001. 10.12)  
(54) [Title of the Invention] An organic EL element.  
(51) [The 7th edition of International Patent Classification]  
H05B 33/04  
33/10  
33/14  
[FI]  
H05B 33/04  
33/10  
33/14           A  
[Request for Examination] Un-asking.  
[The number of claims] 14.  
[Mode of Application] OL.  
[Number of Pages] 16.  
(21) [Filing Number] Application for patent 2000-101304 (P2000-101304)  
(22) [Filing Date] March 31, Heisei 12 (2000. 3.31)  
(71) [Applicant]  
[Identification Number] 000004260.  
[Name] Denso, Inc.  
[Address] 1-1, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi-ken.  
(72) [Inventor(s)]  
[Name] Temple \*\*\*\*\*.  
[Address] 1-1, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi-ken Inside of Denso, Inc.  
(72) [Inventor(s)]  
[Name] Ito Toshiki.  
[Address] 1-1, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi-ken Inside of Denso, Inc.  
(72) [Inventor(s)]

[Name] Yamamoto Atsushi.

[Address] 1-1, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi-ken Inside of Denso, Inc.

(72) [Inventor(s)]

[Name] Suzuki Harumi.

[Address] 1-1, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi-ken Inside of Denso, Inc.

(72) [Inventor(s)]

[Name] Ozaki Right Ming.

[Address] 1-1, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi-ken Inside of Denso, Inc.

(72) [Inventor(s)]

[Name] Yamauchi \*\*.

[Address] 1-1, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi-ken Inside of Denso, Inc.

(74) [Attorney]

[Identification Number] 100100022.

[Patent Attorney]

[Name] Ito Yoji (besides two persons)

[Theme code (reference)]

3K007.

[F term (reference)]

3K007 AB13 bus-available06 BB00 CA01 CB01 DA00 DB03 EB00 FA00 FA01 FA03  
GA00.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

Summary.

---

(57) [Abstract]

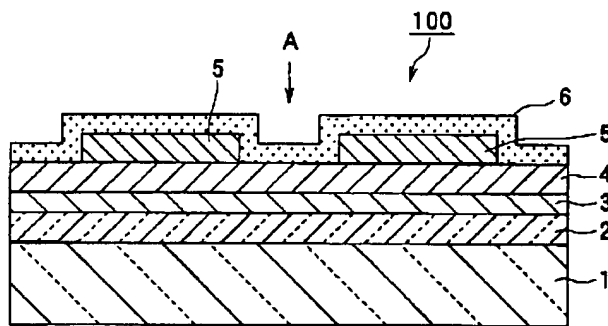
[Technical problem] Inter-electrode [ of the couple which counters mutually on a substrate ] is equipped with the structure which has arranged an organic luminescent material, and the covering nature to the structure of a protective layer is raised in the organic EL element which has the protective layer which covers an organic

luminescent material to the outside surface of this structure.

[Means for Solution] Organic EL element 100 is equipped with the structure which comes to form an anode plate 2, the hole transporting bed 3, the organic luminous layer 4, and cathode 5 one by one on a glass substrate 1, and has the protective layer 6 which covers the outside surface of this structure and is protected from an external environment. Here, a protective layer 6 consists of an alumina film with which membrane formation temperature was formed by the atomic-layer grown method at low temperature rather than the glass transition point of the hole transporting bed 3 and the organic luminous layer 4.

---

[Translation done.]



---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic EL element characterized by having the protective layer (6) which is the organic EL element equipped with the structure which has arranged an organic luminescent material (3 4) between the electrodes (2 5) of the couple which

counters mutually, and covers the aforementioned organic luminescent material to the outside surface of the aforementioned structure, and forming this protective layer of the atomic-layer grown method on a substrate (1).

[Claim 2] The organic EL element according to claim 1 characterized by forming the resin film (7) which protects this protective layer on the aforementioned protective layer (6).

[Claim 3] The aforementioned atomic-layer grown method is an organic EL element according to claim 1 or 2 characterized by being carried out at the membrane formation temperature below the glass transition point of the aforementioned organic luminescent material (3 4).

[Claim 4] The aforementioned protective layer (6) is the claim 1 characterized by the layer from which the stress mutually generated inside differs being the thing which comes to carry out a laminating, or the organic EL element of any one publication of three.

[Claim 5] The layer from which the stress generated inside in aforementioned each other differs is an organic EL element according to claim 4 characterized by being formed by changing the membrane formation conditions in the aforementioned atomic-layer grown method mutually.

[Claim 6] The aforementioned protective layer (6) is an organic EL element according to claim 1 or 2 characterized by containing the stress relaxation component for easing the stress generated in the component which constitutes this protective layer at this protective layer.

[Claim 7] The aforementioned protective layer (6) is an organic EL element according to claim 6 characterized by the bird clapper from the structure where the laminating of the layer containing the aforementioned stress relaxation component and the layer which does not contain the aforementioned stress relaxation component was carried out.

[Claim 8] The organic EL element according to claim 6 or 7 characterized by forming the aforementioned layer which contains the aforementioned stress relaxation component by using the gas containing the element component which acts as the aforementioned stress relaxation component with the material gas which constitutes the aforementioned protective layer (6) at the time of membrane formation by the aforementioned atomic-layer grown method unlike this material gas.

[Claim 9] The gas containing the element component which acts as the aforementioned stress relaxation component is an organic EL element according to claim 8 characterized by being gas of a nitride.

[Claim 10] For the layer (6a) formed of the aforementioned atomic-layer grown method, and the aforementioned atomic-layer grown method, the aforementioned protective layer (6) is an organic EL element according to claim 1 or 3 characterized by consisting of combination with the layer (6b) formed by different method.

[Claim 11] For the layer (6a) which was formed in right above [ of the aforementioned

structure (2-5) ], and was formed of the aforementioned atomic-layer grown method, the layer (6b) formed by different method from the aforementioned atomic-layer grown method is [ the aforementioned atomic-layer grown method ] an organic EL element according to claim 10 characterized by being formed on the layer formed by different method.

[Claim 12] The layer (6a) formed of the aforementioned atomic-layer grown method is an organic EL element according to claim 10 which is formed in right above [ of the aforementioned structure (2-5) ], and is characterized by forming the layer (6b) formed by the way the aforementioned atomic-layer grown methods differ on the layer formed of the aforementioned atomic-layer grown method.

[Claim 13] For the aforementioned atomic-layer grown method, a different method is the claim 10 characterized by being CVD, or the organic EL element of any one publication of 12.

[Claim 14] For the layer (6a) and the aforementioned atomic-layer grown method which were formed of the aforementioned atomic-layer grown method, the layer (6b) formed by different method is the claim 10 characterized by being constituted with the alumina, or the organic EL element of any one publication of 13.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention equips inter-electrode [ of the couple which counters mutually on a substrate ] with the structure which has arranged an organic luminescent material, and relates to organic EL (electroluminescence) element which has the protective layer which covers an organic luminescent material to the outside surface of this structure.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, an organic EL element equips inter-electrode

[ of the couple which counters mutually on a substrate ] with the structure which has arranged an organic luminescent material. However, an organic luminescent material is deteriorated with the moisture in use atmosphere, the field non-emitted light is formed in the original luminescence field in the structure, and aggravation of display grace is caused. To this problem, by JP,7-161474,A, inorganic amorphous \*\*\*\* which consists of the carbon or silicon formed by CVD (chemical-vapor-deposition method) is formed so that an organic luminescent material may be covered to the outside surface of the structure, and using this as a protective coat is proposed.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, according to examination of this invention person who followed the official report conventionally [ above-mentioned ], since the conventional protective coat has the inadequate covering nature to the structure, the resistance over moisture was low, and when it was made to operate in high-humidity/temperature (for example, 65-degree-C, 95%RH) atmosphere, it turns out that the field non-emitted light occurs.

[0004] Then, this invention equips inter-electrode [ of the couple which counters mutually on a substrate ] with the structure which has arranged an organic luminescent material in view of the above-mentioned problem, and it aims at raising the covering nature to the structure of a protective layer in the organic EL element which has the protective layer which covers an organic luminescent material to the outside surface of this structure.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, in invention according to claim 1 to 14, it is characterized by being the organic EL element equipped with the structure which has arranged an organic luminescent material (3 4) between the electrodes (2 5) of the couple which counters mutually, having the protective layer (6) which covers this organic luminescent material to the outside surface of this structure, and forming this protective layer of the atomic-layer grown method on a substrate (1).

[0006] Since an atomic-layer grown method (henceforth [ with this column ] the ALE method) uses reacting on the front face of an organizer-ed, it can form a uniform film in accordance with the shape of surface type of an organizer-ed. Therefore, the protective layer formed by the ALE method becomes what has the good covering nature to the structure compared with the film formed of the conventional CVD etc. Therefore, according to this invention, the covering nature to the structure of a protective layer can be raised. Moreover, if the covering nature to the structure of a protective layer improves, since it can do that the resistance over moisture is also good, it can prevent that the field non-emitted light is formed in the structure of moisture.

[0007] Moreover, in invention of a claim 2, since a protective layer is protected by this resin film, even if it makes a protective layer thin, the resistance over moisture is

securable [ it is characterized by forming the resin film (7) which protects this protective layer on a protective layer (6) according to claim 1, and ]. And that a protective layer can be made thin can shorten the membrane formation time of the protective layer by the ALE method, and it can raise a throughput.

[0008] Moreover, in invention of a claim 3, it is characterized by performing the ALE method according to claim 1 or 2 at the membrane formation temperature below the glass transition point of an organic luminescent material (3 4). If the temperature at the time of membrane formation of a protective layer is larger than the glass transition point of an organic luminescent material, although an organic luminescent material in the structure which is a ground may crystallize and luminous efficiency may fall during membrane formation of a protective layer, according to this invention, such a problem can be avoided and an organic EL element with more high luminous efficiency can be offered.

[0009] Moreover, in invention of a claim 4, it is characterized by coming to carry out the laminating of the layer from which the stress which generates a protective layer (6) inside mutually differs. Usually, since the protective layer formed by the ALE method starts a volumetric shrinkage at the time of membrane formation, stress whose protective layer itself shrinks may occur and a crack etc. may generate it in a protective layer. Since a protective layer consisted of a layer from which the stress mutually generated inside differs according to the point and this invention, it should be formed with the film (stress relaxation film) which stress is comparatively low and eases stress for a protective layer, and the film (non-stress relaxation film) with which stress cannot ease stress comparatively easily highly.

[0010] And stress can be eased with a stress relaxation film. Moreover, about this point, although it tends to become inadequate [ the covering nature to the structure ] since it usually turns into a film with many internal defects etc., since a stress relaxation film can secure covering nature in the direction of a non-stress relaxation film with few internal defects, it is OK. Therefore, the protective layer which eased the stress generated in a protective layer and reduced the possibility of the injuries on a crack etc. can be realized, and the effect of the invention of a claim 1 - a claim 3 can be realized more in a high level.

[0011] Here, the layer from which the stress mutually generated inside differs should be formed by changing the membrane formation conditions in the ALE method mutually (invention of a claim 5). Since membraneous quality is changeable by changing membrane formation conditions (membrane formation temperature etc.), the stress relaxation film and non-stress relaxation film with which stress differs mutually can be formed. In addition, the same material or a dissimilar material is also available in a stress relaxation film and a non-stress relaxation film.

[0012] Moreover, in realizing the protective layer which eased the stress generated in a protective layer and reduced the possibility of the injuries on a crack etc., it is good like invention of a claim 6 in the component which constitutes this protective layer for

a protective layer (6) also as a thing containing the stress relaxation component for easing the stress generated in this protective layer. The stress generated in a protective layer by making stress relaxation components (for example, N atom etc.) contain is eased, and since it is avoidable that the injury on a crack etc. occurs in a protective layer, the effect of the invention of a claim 1 or a claim 2 is more realizable in a high level.

[0013] Here, as a protective layer according to claim 6, although a monolayer is sufficient, the laminated structure which carried out the laminating of the layer containing a stress relaxation component and the layer which does not contain a stress relaxation component like invention of a claim 7 is sufficient. According to it, the layer containing a stress relaxation component functions as the above-mentioned stress relaxation film, and since the layer which does not contain a stress relaxation component functions as the above-mentioned non-stress relaxation film, the same effect as invention of a claim 4 is acquired.

[0014] Moreover, the layer containing the stress relaxation component in invention of a claim 6 or a claim 7 is made with what was formed by using the gas containing the element component which acts as a stress relaxation component like invention of a claim 8 with the material gas which constitutes a protective layer (6) at the time of membrane formation by the ALE method unlike this material gas. The gas of the nitride which specifically contains a nitrogen element as an element component which acts as a stress relaxation component can be used.

[0015] Moreover, in realizing the protective layer which eased the stress generated in a protective layer and reduced the possibility of the injuries on a crack etc., it is good also as what constituted the protective layer (6) from combination of the layer (6a) formed by the ALE method, and the layer (6b) formed by different method (henceforth the non-ALE method) from the ALE method like invention of a claim 10.

[0016] The membraneous quality of a mutual layer is changeable with it, and since the layer formed by the above-mentioned stress relaxation film and the non-ALE method in the layer formed by the ALE method can be operated as the above-mentioned non-stress relaxation film, the same effect as invention of a claim 4 is realizable. furthermore, if it considers as the effect of the invention of a claim 10, since a part of protective layer is formed by the non-ALE method, compared with the case where all of protective layers are formed by the ALE method membrane formation time is comparatively long, it is also possible to shorten membrane formation time

[0017] Here as a combination of the layer (ALE layer) formed by the ALE method, and the layer (non-ALE layer) formed by the non-ALE method It is good also as composition which formed the non-ALE layer (6b) in right above [ of the structure (2-5) ], and formed the ALE layer (6a) on it like invention of a claim 11, and like invention of the reverse 12, i.e., a claim It is good also as composition which formed the ALE layer (6a) in right above [ of the structure (2-5) ], and formed the non-ALE layer (6b) on it.



[0018] In addition, the sign in the parenthesis of each above-mentioned means is an example which shows a correspondence relation with the concrete means of a publication to the operation gestalt mentioned later.

[0019]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the operation gestalt which shows this invention in drawing is explained. In addition, in each following operation gestalt, the same sign is mutually given to the same portion among each drawing.

[0020] (The 1st operation gestalt) Drawing 1 is the fragmentary sectional view of the organic EL (electroluminescence) element 100 concerning the 1st operation gestalt of this invention, and drawing 2 is the whole \*\*\*\* organic EL-element 100 outline plan from [ in drawing 1 ] arrow A. In addition, drawing 1 is a fragmentary sectional view in alignment with the B-B cross section in drawing 2 .

[0021] 1 is a glass substrate, on the flat whole surface of this glass substrate 1, it consists of transparent electric conduction films, such as an ITO (indium tin oxide) film, and the anode plate (lower electrode) 2 which functions as a hole pouring electrode is formed. As shown in drawing 2 , the anode plate 2 should be formed in the shape of [ which is prolonged in the x directions by carrying out patterning of the ITO film (150nm in for example, thickness) formed by the spatter on the substrate 1 by etching etc. ] a stripe, for example, the band-like thing of 500-micrometer width of face should be located in a line in the shape of a stripe at intervals of 50 micrometers.

[0022] On this anode plate 2, the hole transporting bed 3 and the organic luminous layer 4 as an organic luminescent material as used in the field of this invention are formed one by one. In this example, the tetrapod triphenylamine (henceforth TPTE) whose glass transition point (henceforth Tg point) is about 130 degrees C as a hole transporting bed 3 by about 40nm thickness The vacuum evaporatio of that to which Tg point doped the Quinacridone compound (Tg point existence is not recognized) of a fluorescent substance as an organic luminous layer 4 to the tris (eight quinolinol) aluminum (henceforth Alq) which is 170 degrees C is carried out one by one with the degree of vacuum of about ten to 6 Torr by about 50nm thickness.

[0023] And on the organic luminous layer 4, it consists of a metal etc. and the cathode (up electrode) 5 which functions as an electron-injection electrode is formed. In this example, cathode 5 is aluminum (aluminum) film (100nm in for example, thickness) formed by the vacuum deposition which used the mask, and as shown in drawing 2 , it makes the stripe configuration prolonged in the direction of y so that an abbreviation rectangular cross may be carried out with an anode plate 2. For example, the thing of 500-micrometer width of face band-like in cathode 5 should be located in a line in the shape of a stripe at intervals of 50 micrometers.

[0024] Thus, this organic EL element 100 is a dot-matrix display which constitutes the display pixel (original luminescence field) whose field where an anode plate 2 and cathode 5 cross and overlap is the portion which should perform a luminescence display. An anode plate 2 and cathode 5 overlap and the display pixel G of the shape

of two or more rectangle consists of drawing 2 .

[0025] Thus, although this organic EL element 100 is equipped with the electrode 2 of the couple which counters mutually on a substrate 1, and the structures 2-5 which come to arrange the organic luminescent material 4 among five, it has the protective layer 6 which covers the organic luminescent material 3 and 4 to the outside surface of these structures 2-5, and is further protected from an external environment to it. In this example, a protective layer 6 is the alumina (aluminum 2O3) film formed by the thickness of about 400nm of the atomic-layer grown method (it is called the ALE method the atomic layer epitaxy method and the following).

[0026] In the upper part of the organic luminous layer 4 in which the upper part of cathode 5 and cathode 5 are not formed, as shown in drawing 2 (it is not a cross section for convenience although hatching has been performed to the protective layer 6), the protective layer 6 has covered the latus range rather than the membrane formation field (a two-dot chain line illustrates) of the organic luminous layer 4, and has protected the organic luminous layer 4 which is a ground. Moreover, by forming membranes using the mask made from quartz glass etc., as shown in drawing 2 , the membrane formation field of a protective layer 6 is set up so that the connection terminal areas 2a and 5a with the external circuit (not shown) in an anode plate 2 and cathode 5 may be exposed.

[0027] In this organic EL element 100, by impressing the direct current voltage for a drive which has a predetermined duty ratio between an anode plate 2 and cathode 5 by the above-mentioned external circuit, cathode 5 to an electron hole and an electron move from an anode plate 2, respectively, these electron holes and an electron recombine within the organic luminous layer 4, and fluorescence material (this example Quinacridone compound) emits light with the discharge energy in the desired display pixel G. This luminescence is taken out from a glass-substrate 1 side.

[0028] By the way, with this operation gestalt, the original composition formed using the ALE method which was not performed is adopted by the conventional organic EL element in the protective layer 6 which protects the structures 2-5. Next, the formation method of this protective layer 6, composition, etc. are stated more to a detail. First, one example of the formation method of a protective layer 6 is described with reference to the flow chart of the process shown in drawing 3 .

[0029] First, on the glass substrate (glass substrate with organic EL thin film) 1 with which an anode plate 2, each organic layers 3 and 4, and cathode 5 were formed, it fixed using the electrode holder and the mask made from quartz glass was put in at the reactor. The reactor was made into the about 40Pa vacuum, this glass substrate 1 was heated for about 400 sccms of N2 gas with the sink, and substrate temperature was stabilized at 100 degrees C.

[0030] Then, within the raw material bottle, held 28 degrees C and H2O to the room temperature (24 degrees C) within the raw material bottle, they were made to evaporate under reduced pressure, and TMA (trimethylaluminum) was introduced by

turns to the reactor by N<sub>2</sub> gas (a flow rate is 400sccm(s)) which is carrier gas as follows. First, after introducing Evaporation TMA for 0.6 seconds, in order to remove superfluous TMA which exists in gaseous phases other than the molecule which stuck to the substrate front face, N<sub>2</sub> gas was introduced for 2.4 seconds as purge gas. Then, N<sub>2</sub> purge gas was similarly formed for evaporation H<sub>2</sub>O in the gas installation time for 4.0 seconds (pulse period) for 1.0 seconds.

[0031] This TMA introduction → purge → H<sub>2</sub>O introduction → membranes were formed by repeating the cycle of a purge 5000 times (about 11 hours). In the meantime, the pressure of a reactor is 150–300Pa, and substrate temperature was held at 100 degrees C at the heater in a reactor. After membrane formation was completed, when neglect cooling was performed and substrate temperature became 70 degrees C, carrying out 400sccm introduction of the N<sub>2</sub> gas, the reactor was made into atmospheric pressure, and the substrate 1 was taken out. Thereby, the alumina (aluminum 2O<sub>3</sub>) of about 400nm of thickness was obtained as a protective layer 6. In addition, it asked for thickness by carrying out transverse-electromagnetic (electronic transparency type microscope) observation of the cross section of a protective layer 6.

[0032] Here, about the substrate temperature at the time of membrane formation of the protective layer 6 by the ALE method (membrane formation temperature), it is desirable to consider as the temperature below T<sub>g</sub> point of the organic luminescent material 3 and 4 (this example TPTE, Alq) currently formed beforehand. This is for crystallization of an organic luminescent material to progress, if this membrane formation temperature is higher than this T<sub>g</sub> point, and for luminous efficiency to fall. By the above-mentioned example, substrate temperature was most set as 100 degrees C of about 30-degree-C lows rather than 130 degrees C of T<sub>g</sub> points of low TPTE in the material currently used for the organic luminescent material 3 and 4.

[0033] Drawing 4 is a graph which shows the result which checked how the voltage-brightness property of an element would change with membrane formation temperature (substrate temperature). In the time of forming membranes at the time of membrane formation temperature forming membranes at 100 degrees C, and 130 degrees C (T<sub>g</sub> point of TPTE), although a difference was hardly accepted, when membranes are formed at 150 degrees C, it turns out that the voltage-brightness property has shifted to right-hand side clearly. In process, crystallization of TPTE progresses and this is considered because [ for which membrane formation temperature forms a protective layer 6 at 150 degrees C ] luminous efficiency fell.

[0034] Next, a important matter is described about the thickness of a protective layer 6, composition, processing, the membrane formation equipment in the ALE method, etc.

[0035] The thickness of a protective layer 6 does not ask but is just satisfied [ with [thickness of protective layer] book operation gestalt ] of the demand characteristics as a protective layer 6. Although, as for reliability, the one where thickness is thicker

generally becomes high, since membrane formation time is long, in membrane formation by the ALE method, it may be thin as long as it is the tolerance of a process and a protection property. However, in order to cover the foreign matter generated on a ground (structures 2-5) in a process and to prevent generating of a pinhole etc., experientially, thickness at least 5nm or more is desirable. Furthermore, if it says, 50nm or more is desirable.

[0036] Moreover, in the ALE method, the organic luminescent material 3 and 4 can fully be protected from moisture, oxygen, etc. in the atmosphere, without a pinhole and a defect occurring that it is thin even if, if even a substrate front-face top is pure, since it is about 100%, if the rate of step coverage has the uniform substrate surface coverage of gas. Since total stress of a protective layer 6 can be made small by thin-film-izing a protective layer 6, it becomes possible to avoid generating of a crack etc.

[0037] Moreover, what is necessary is just to prepare the resin film (physical damage protective layer) which protects a protective layer 6 from this physical damage in the upper part of a protective layer 6, after forming a protective layer 6 by the ALE method, in order to protect from the physical damage at the time of attachment by the scratch (scratching blemish) and product level at the time of substrate processing. Drawing 5 is the partial outline cross section showing the composition which formed the resin film 7 in above-mentioned organic EL element 100.

[0038] Here, composition of the resin film 7, the forming-membranes method, and thickness are not asked. For example, what is necessary is to form about 50nm of aluminum  $2O_3$  as a protective layer 6 according to above-mentioned drawing 3 by the ALE method, and just to form about 2 micrometers of paraxylene polymers etc. by the vacuum deposition etc. as a resin film 7 after that. In addition, as a resin film 7, the film of organic system material, such as rubber system material formed by the spin coat method, screen printing, the applying method, etc., an acrylic resin, silicone, and an epoxy system resin, is sufficient. In addition, even if it is the membrane formation process (hardening processing by the spin coat method etc. is included) of the resin film 7, it is desirable that it is below Tg point of the organic luminescent material 3 and 4 too.

[0039] Although it is required to be able to form membranes by the ALE method of course, [composition of protective layer] protective layer 6 is chemically [ can form membranes below at Tg point of the organic luminescent material 3 and 4 as mentioned above, and / physically and ] stable, and if the demand characteristics as a protective layer 6 can be satisfied, it will not ask the composition. For example, the oxide of a metal or silicon, a nitride, and an acid nitride are desirable.

[0040] Moreover, in choosing a raw material, although the raw material for obtaining a protective layer 6 is not asked, either, it is desirable for the evaporation temperature of a raw material to be lower than reactor temperature and substrate temperature so that the once evaporated material gas may not re-condense or it may not re-solidify. Furthermore, if it says, since raw material evaporation temperature will be decided

from desired gas concentration and a desired pressure, the raw material which can refer to the maximum-vapor-tension curve of each raw material, and can obtain the capacity which can evaporate at low temperature rather than membrane formation temperature, and can form membranes is desirable.

[0041] For example, in order to obtain the protective layer 6 of an aluminum oxide, membranes can be formed at the reaction of alkyl system metals, such as TMA, and TEA (triethylaluminum), DMAH (dimethyl aluminum hydride), and alcohols, such as H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> or CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Moreover, it is also possible by introducing the above-mentioned alkyl system metal and the nitride gas of NH<sub>3</sub> grade, and making them react mutually to form the protective layer 6 which consists of nitrides, such as AlN and Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>. Moreover, it is also possible to form SiO<sub>2</sub> from the reaction of this evaporation gas and the evaporation gas of H<sub>2</sub>O, using SiCl<sub>4</sub> as a silicon system material.

[0042] Moreover, in the ALE method, if reaction efficiency is raised by performing UV (ultraviolet rays) irradiation from on a substrate, and activating a chemical reaction more, membranes can be formed at low temperature below from T<sub>g</sub> point of organic materials 3 and 4. In this case, although UV irradiation is anxious about degradation of organic materials 3 and 4, since the mask of the luminescence field is carried out by cathode 5, there is little influence of UV irradiation.

[0043] Moreover, since the organic luminous layer 4 may be degraded by the chemical reaction in membrane formation of a protective layer 6 when forming membranes on the organic luminous layer 4, cautions are required. For example, when forming the protective layer 6 of an aluminum oxide by the ALE method, TMA is a Lewis acid and may make the amount of [ of the organic luminous layer 4 ] outcrop deteriorate by decomposition etc. depending on the exposure time under membrane formation. Furthermore, if H<sub>2</sub>O also exceeds the extent, it may lead to degradation of generating of the field non-emitting light, an increase, etc.

[0044] For example, since direct \*\* of the organic luminous layer 4 will be carried out at TMA or H<sub>2</sub>O at the time of ALE membrane formation like organic EL element 100 shown in above-mentioned drawing 1 when the organic luminous layer 4 is exposed to a front face as a ground of a protective layer 6, it is cautious of the pulse period and concentration of TMA or H<sub>2</sub>O in that case. Moreover, even if it forms the degradation protective coat by the ALE method or the other technique (vacuum evaporation, spatter, etc.) in this case by gas which does not affect the organic luminous layer 4 on the organic luminous layer 4 beforehand, it does not interfere.

[0045] What is necessary is for a protective layer 6 to be made not to be formed with masks, such as quartz glass, etc., or just to remove formation of the connection terminal areas (electrode takeoff connection) 2a and 5a of the cathode (up electrode) 5 of [processing of protective coat] organic EL element 100, and an anode plate (lower electrode) 2 at a next process as mentioned above. These connection terminal areas 2a and 5a are portions joined to wiring by methods, such as soldering, at a back

process.

[0046] Here, since what is necessary is just to be able to attain the purpose of not making terminal areas 2a and 5a form a protective layer 6 even if the above-mentioned mask is not quartz glass, although the quality of the material is not asked, the problem which a mask float generates by heat deformation must be solved. For example, although the mask made from SUS (stainless steel) with a thickness of about 0.2mm is sufficient, it is necessary to pay attention to a mask float.

[0047] In this case, the disposal of applying a pressure from the exterior, or dealing with back taper processing etc. at the mask edge so that a mask and a substrate may stick, and it being [ gas ] wraparound-hard and carrying out it is desirable. Moreover, as long as the thermal resistance of mask material allows to substrate temperature, you may form a mask by the applying method, screen printing, the spin coat method, etc. using organic system material, such as rubber system material and an epoxy resin.

[0048] Moreover, a protective layer 6 may be formed all over the glass substrate 1 with which the structures 2-5 were formed even if it did not use a mask etc., Fort Lee SOGURAFU may be performed later, and the protective layer 6 of request parts, such as the connection terminal areas 2a and 5a, may be removed by wet etching or dry etching. Furthermore, removal of a protective layer 6 may use the shot-blasting method, the tape grinding method, etc.

[0049] In order to prevent degradation of the organic EL element by air opening as much as possible, as for the [membrane formation equipment] protective layer 6, forming within the same vacuum devices is desirable. For example, if it is membrane formation equipment which combines a vacuum deposition method and the ALE method, it can form within the same chamber to the structures 2-5 and a protective layer 6. Moreover, if an element is formed using membrane formation equipment equipped with the mechanism which can be conveyed to another membrane formation equipment in a vacuum, there is same effect. For example, after forming the structures 2-5 in a vacuum evaporation system as well as the above, it is also possible to convey to ALE equipment, without carrying out air opening, and to carry out ALE membrane formation of the protective layer 6.

[0050] By the way, according to this operation gestalt, the original composition which formed the protective layer 6 which covers the organic luminescent material 3 and 4 by the ALE method is adopted as the outside surface of the structures 2-5. As mentioned above, since the ALE method uses reacting on the front face of an organizer-ed, it can form the film of uniform thickness in accordance with the shape of surface type of an organizer-ed. Therefore, the protective layer 6 formed by the ALE method is formed as a film of uniform thickness, even if a level difference, a foreign matter, etc. exist in the outside surface of the structures 2-5.

[0051] Therefore, according to this operation gestalt, compared with the film formed of the conventional CVD etc., the covering nature to the structures 2-5 of a protective layer 6 can be raised. And since it can do that the resistance over

moisture is also good, it can prevent that the field non-emitted light is formed into the display pixel G in the structures 2-5 of moisture.

[0052] Moreover, since the protective layer 6 under it is protected by this resin film 7, even if it makes a protective layer 6 thin, the resistance over moisture is securable [ with the film ], if the resin film 7 which protects a protective layer 6 is formed on a protective layer 6 as shown in above-mentioned drawing 5 . And that a protective layer 6 can be made thin can shorten the membrane formation time of the protective layer 6 by the ALE method, and it can raise a throughput.

[0053] Moreover, as mentioned above, if the temperature at the time of membrane formation of a protective layer 6 is larger than T<sub>g</sub> point of the organic luminescent material 3 and 4, during membrane formation of a protective layer 6, the organic luminescent material 3 and 4 in the structure 2-5 which is a ground may crystallize gradually, and luminous efficiency may fall. However, according to the gestalt with this desirable operation gestalt mentioned above, in order to form the protective layer 6 by the ALE method at the membrane formation temperature below T<sub>g</sub> point of the organic luminescent material 3 and 4, such a problem can be avoided and organic EL element 100 with more high luminous efficiency can be offered.

[0054] Next, although it does not limit, the effect on the covering disposition over the structures 2-5 of the protective layer 6 in this operation gestalt is described more concretely. The element which closed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film (amorphous \*\*\*\*) by the thickness of about 2 micrometers by the plasma CVD method as a protective layer 6 (X elements, example of comparison conventionally [ above-mentioned ] based on an official report), Three kinds of elements of the element (equivalent to Y elements and above-mentioned drawing 1 ) which formed about 400nm of aluminum 2O<sub>3</sub> by the ALE method, and the element (equivalent to Z elements and above-mentioned drawing 5 ) which formed about 2 micrometers of paraxylene polymers in vacuum evaporatio<sup>n</sup> after forming about 50nm of aluminum 2O<sub>3</sub> by the ALE method were prepared. In addition, X elements, Y elements, and Z elements are elements created on these conditions except [ all ] protective-layer 6.

[0055] The life was compared by the high-humidity/temperature operational test about each element of these X, Y, and Z. It was presupposed that a test condition is operated within 65 degrees C, and 95% atmosphere of RH. Drawing 6 is a graph which shows change of the brightness (cd/m<sup>2</sup>) accompanying the operating time at that time (Hr). In addition, according to reduction of luminescence area, current was adjusted as measurement-of-luminance conditions at this time, and current density was fixed. Y elements (solid line) and Z elements (dashed line) have the loose fall of brightness to X elements (dashed line) so that more clearly than drawing 6 .

[0056] Moreover, drawing 7 is drawing having shown typically the luminescence field after a 200-hour operation (1 of the above-mentioned display pixel G) in the above-mentioned high-humidity/temperature operational test. It is in an early state [ in / each element of X, Y, and Z / on drawing 7 and / in (a) ], and (b) shows the state

after X 200-hour operations, and (c) shows the state after Y elements and Z 200-hour operations. Here, the dark spot D2 which exists in drawing 7 (a) originates in foreign matters, such as dust which exists on organic luminous layer 4 grade from the first.

[0057] And in Y from drawing 7, and Z elements, the coverage of the protective layer 6 by the ALE method is good. The increase and advance of a dark spot D2 (namely, field non-emitting light) resulting from the pinhole generated in the dark area D1 generated from the edge section of cathode 5 or a protective layer 6 are suppressed. As for X elements with the imperfect coverage of a pinhole or the edge section, it turns out that the dark area D1 and a dark spot D2 become large by the invasion of moisture, and the number of dark spots D1 is increasing.

[0058] In the (2nd operation gestalt) and time, usually, stress (henceforth a tensile stress) whose protective-layer 6 very thing shrinks may occur, and a crack (crack) etc. may generate the protective layer 6 formed by the ALE method in a protective layer 6. Generating of this crack causes aggravation of the resistance over the fall of the covering nature to the structure of a protective layer 6, as a result moisture.

[0059] Here, the stress generated in a protective layer 6 is separable into the thermal stress generated by the heat history, and the true stress which film original has.

Thermal stress is made somewhat small by using the glass substrate which contains many alkaline metals, such as soda glass, for a glass substrate 1. It is because generating of the stress by the thermal contraction of a thin film can be made small by expansion by heating under membrane formation, and contraction since these glass substrates have the large coefficient of thermal expansion. It is a factor that a volumetric shrinkage occurs in the growth process of a protective layer 6, and the above-mentioned true stress is considered to be the main factor of the tensile stress of the above-mentioned protective layer 6 in which this true stress was formed by the ALE method.

[0060] A \*\*\*\* 2 operation gestalt gives the relief function of stress to a protective layer 6 that the problem of the stress generated in this protective layer 6 should be solved further in addition to the above-mentioned 1st operation gestalt. That is, the stress relaxation component for easing stress in the component which constitutes a protective layer 6 for a protective layer 6 was made to contain with this operation gestalt.

[0061] For example, the protective layer 6 which consists of aluminum 2O3 formed by the ALE method has a large tensile stress. In this case, in order to employ the advantage of ALE efficiently and to lower stress, the tensile stress of a protective layer 6 can be reduced by adding an atom or molecules, such as N (nitrogen atom), to this protective layer 6 as a stress relaxation component. This is because it is thought by addition of a stress relaxation component that the crystal structure of aluminum 2O3 is confused.

[0062] And formation of the protective layer 6 containing this stress relaxation



component is possible by using the gas (henceforth stress relaxation gas) containing the element component which acts as a stress relaxation component with the material gas which constitutes a protective layer 6 at the time of membrane formation of the protective layer 6 by the ALE method unlike this material gas.

[0063] For example, what is necessary is just to use the gas of the nitride of  $\text{NH}_3$  or  $\text{N}_2\text{H}_4$  grade as stress relaxation gas with TMA and  $\text{H}_2\text{O}$  which are material gas which constitutes a protective layer 6 at the time of membrane formation by the ALE method, in order to make N atom as a stress relaxation component contain in aluminum  $2\text{O}_3$  by the ALE method. For example, when  $\text{NH}_3$  is used, the following all directions methods can be adopted.

[0064] TMA introduction  $\rightarrow$  purge  $\rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$  introduction ( $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3$  simultaneous introduction)  $\rightarrow$  purge  $\rightarrow$  \*\* How to form an  $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$  film as a protective layer 6 in the cycle --, TMA introduction  $\rightarrow$  purge  $\rightarrow \text{H}_2\text{O}$  introduction  $\rightarrow$  purge  $\rightarrow$  TMA introduction  $\rightarrow$  purge  $\rightarrow \text{NH}_3$  introduction  $\rightarrow$  purge  $\rightarrow$  \*\* Form  $2\text{O}_3$  layers of aluminum, and  $\text{AlN}$  layers by turns in the cycle --. Only the method of forming the cascade screen of aluminum  $2\text{O}_3 + \text{AlN}$  as a protective layer 6 and the number of cycles of a request of \*\*TMA introduction  $\rightarrow$  purge  $\rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$  introduction  $\rightarrow$  purge  $\rightarrow$  -- are repeated. TMA introduction  $\rightarrow$  purge  $\rightarrow \text{NH}_3$  introduction  $\rightarrow$  next, a purge  $\rightarrow$  the number repeat of cycles of a request of --, the method of forming the cascade screen of  $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z + \text{AlN}$  as a protective layer 6.

[0065] thus, as a protective layer 6 which a stress relaxation component comes to contain by the ALE method What consists of a monolayer of an  $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$  film like the above-mentioned method \*\*, and the thing to which the laminating of the layers which contain a stress relaxation component (N) like the above-mentioned method \*\* was carried out, That is, although protective-layer 6 all may be constituted as a layer which a stress relaxation component comes to contain, the laminated structure which carried out the laminating of the layer ( $\text{AlN}$ ) containing a stress relaxation component (N) and the layer (aluminum  $2\text{O}_3$ ) which does not contain a stress relaxation component like the above-mentioned method \*\* is sufficient.

[0066] Here, although the viewpoint on atomic-layer growth of the  $\text{AlN}$  thin film by the reaction of TMA and  $\text{NH}_3$  and of a practical membrane formation rate and a perfect reaction generally to membrane formation temperature is made desirable 300 degrees C or more, it does not make a membrane formation rate a problem in this invention, but since a reaction may not be uniform, either, low temperature is sufficient. That is, the procedure of a cycle is not limited, either.

[0067] However, if, as for  $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$  or  $\text{AlN}$ , that conductivity is shown also forms this directly on cathode 5 depending on the density for a certain reason, problems, such as a short circuit between wiring, may be caused. Therefore, as for the portion which touches cathode 5 directly, it is desirable to form about 1–50nm aluminum  $2\text{O}_3$ , and to form  $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$  and  $\text{AlN}$  after that.

[0068] Or it is more desirable to control membrane formation to become less than

[ 5wt% ] about N so that conductivity is not shown when AlxOyNz and AlN are directly in contact with cathode 5. Although it is simple in the ALE method to make concentration of NH<sub>3</sub> gas small as for the controlling method, the installation time (pulse period) of NH<sub>3</sub> gas per 1 cycle may be shortened, or the number of times to introduce may be reduced.

[0069] moreover, in forming an AlxOyNz film as a protective layer 6 Besides making the nitride as TMA, TEA and DMAH, and stress relaxation gas as material gas which constitutes a protective layer 6 react Dimethylamino dimethyl aluminum (CH<sub>3</sub>) (2NAI<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>)), Dimethylamino diethyl aluminum (CH<sub>3</sub>) (2NAI<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)), The amino alkyl metal raw material of trimethylamine-ARUAN AlH<sub>3</sub>:N(CH<sub>3</sub>) 3 grade, You may make it react with these, and H<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub> grade using azide compounds, such as a dimethyl aluminum azide (CH<sub>3</sub>) (2AIN<sub>3</sub>) and a diethyl aluminum azide (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (2AIN<sub>3</sub>), etc.

[0070] Next, although not limited, an example verified about the effect of the stress reduction etc. is shown about the protective layer 6 containing the stress relaxation component concerning this operation gestalt. Only using the glass substrate 1, on it, directly, NH<sub>3</sub> gas was used as stress relaxation gas, and the AlxOyNz film as a protective layer 6 was formed in this example of verification. Drawing 8 is the flow chart of a process showing the formation method of the protective layer 6 in this example of verification.

[0071] First, the washed glass substrate 1 (35mmx45mm) was put into the reactor. The reactor was made into the about 40Pa vacuum, the substrate 1 was heated for about 400 sccms of N<sub>2</sub> gas with the sink, and substrate temperature was stabilized at 130 degrees C. Then, within the raw material bottle, held 28 degrees C and H<sub>2</sub>O to the room temperature (24 degrees C) within the raw material bottle, they were made to evaporate under reduced pressure, and TMA was introduced to the reactor by N<sub>2</sub> gas (flow rate 400sccm) which is carrier gas. Moreover, NH<sub>3</sub> gas was supplied from the bomb (flow rate 10sccm), and it was introduced to the reactor, mixing with N<sub>2</sub> dilution gas (flow rate 390sccm).

[0072] Introduction of the gas to a reactor was performed as follows. First, after introducing Evaporation TMA for 0.6 seconds, N<sub>2</sub> gas was introduced for 2.4 seconds as a purge. Then, similarly, having introduced N<sub>2</sub> purge gas for evaporation H<sub>2</sub>O for 0.6 seconds, and membranes were formed by introducing N<sub>2</sub> purge gas for NH<sub>3</sub> gas one by one for 2.0 seconds for 1.0 seconds for 1.8 seconds. This TMA introduction → purge → H<sub>2</sub>O introduction → purge → NH<sub>3</sub> introduction → membranes were formed by repeating the cycle of a purge 5000 times. In the meantime, the pressure of a reactor is 150–300Pa, and substrate temperature was held at 130 degrees C at the heater in a reactor.

[0073] After membrane formation was completed, when neglect cooling was performed and substrate temperature became 70 degrees C, carrying out 400sccm introduction of the N<sub>2</sub> gas, the reactor was made into atmospheric pressure, and the substrate 1 was taken out. Thereby, the AlxOyNz film of about 430nm of thickness

was obtained as a protective layer 6. It was confirmed that the composition is the atomic-weight ratio (x:y:z) of aluminum:O:N by RBS (Rutherford backscattering method), and is 6:8:1.

[0074] Moreover, from the deformation before and behind the membrane formation in a glass substrate 1 (the amount of curvatures), as shown in drawing 9, it was checked that the stress by this  $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$  film is a tensile stress of about 110 MPa(s). In addition, as shown in drawing 9, 2Oaluminum3 film (protective layer by the formation method of above-mentioned drawing 3) of 400nm of thickness formed by the substrate temperature of 100 degrees C and the ALE method by TMA+H<sub>2</sub>O is amorphous, and internal stress shows a tensile stress by about 430 MPa(s). That is, according to this example of verification, it has checked that the tensile stress generated in a protective layer 6 could be eased by adding N which is a stress relaxation component to a protective layer 6.

[0075] Therefore, according to the organic EL element which applied the protective layer 6 containing the stress relaxation component of this operation gestalt, the injury on a crack or a protective layer 6 called ablation can be prevented, and the covering nature to the structures 2-5 of a protective layer 6 can be raised more certainly.

[0076] (The 3rd operation gestalt) A \*\*\*\* 3 operation gestalt also realizes the protective layer 6 which eased the stress generated in a protective layer 6 as well as the above-mentioned 2nd operation gestalt, and reduced the possibility of the injuries on a crack etc. Although the above-mentioned 2nd operation gestalt was based on the way of thinking of making a protective layer 6 contain a stress relaxation component This operation gestalt shall come to carry out the laminating of the layer from which the stress which generates a protective layer 6 inside mutually differs. by it It is comparatively based on the way of thinking of considering as the combination of the film (henceforth a stress relaxation film) which stress is comparatively low and eases stress for a protective layer 6, and the film (henceforth a non-stress relaxation film) which stress is high and cannot ease stress easily.

[0077] It considers as the composition which carried out the laminating of the film with which membraneous qualities specifically differ by changing mutually membrane formation conditions [ in / the ALE method / for a protective layer 6 ]. At this time, in a protective layer 6, the composition element of the mutual film with which membraneous qualities (stress generated inside) differ may be the same, and may be completely different composition. Namely, what is necessary is not to ask the raw material of a protective layer 6, and the kind of protective layer 6 obtained, but just to be able to make small stress in the protective-layer 6 whole.

[0078] The film which has compressive stress (– (minus) is hereafter given to the numeric value of stress), and the film which has a tensile stress are combined, or films with small stress are combined regardless of compression or hauling, and neither the number of layers nor percentage is also asked that total stress should just become small from the thing of one layer. When the total stress of a protective layer

6 becomes small and forms membranes on the structure 2-5 as a result, if neither a crack nor ablation occurs in a protective layer 6, it is good owing to the stress generated in a protective layer 6.

[0079] If it raises as a numeric value, experientially, as for the total stress, it is desirable that it is  $-150\text{MPa}$ – $150\text{MPa}$ , and if it says further, it will be desirable that it is  $-50\text{MPa}$ – $50\text{MPa}$ . Moreover, for example, when the composition element of films with which membrane formation conditions differ is the same, it is changing, while forming membrane formation conditions, such as the rate of flow on membrane formation temperature, gas supply volume, and a substrate, and although it consists of same composition element mutually, the laminating of the film with which membraneous qualities differ is carried out.

[0080] If the case where aluminum 2O<sub>3</sub> is formed by the ALE method from TMA and H<sub>2</sub>O is taken for an example, the stress relaxation film with which stress was reduced rather than what was formed at the usual substrate temperature (for example, 100 degrees C) can be formed by making substrate temperature (membrane formation temperature) into 30 to about 80 degrees C low temperature. Furthermore, an installation time may be shortened, the amount of supply of H<sub>2</sub>O which is oxidation reaction gas can be lessened, conversion can be reduced, and a stress relaxation film can be formed also in this case.

[0081] It is better to make [ more ] the amount of supply of TMA than the time of the usual substrate temperature, since the amount of adsorption to a substrate will fall here if substrate temperature is lowered. If the amount of supply raises the temperature of a raw material bottle, it can be increased simply. In this way, if membranes are formed, an unreacted methyl group and carbon should remain mostly in a film, the internal defect should occur, and the stress relaxation film with which stress was reduced by it can be formed.

[0082] Since this internal defect is very microscopic, if even the substrate adsorption which is the foundations of ALE membrane formation is ideal, a pinhole and step coverage can be guaranteed. It is better to carry out the laminating of the still more precise thin film to the upper part or lower part, if the reliability of an organic EL element was taken into consideration. In this case, what is necessary is to be a 100 to about 140 degrees C elevated-temperature field, and just to carry out ALE growth of the substrate temperature continuously in a reaction-of-identity furnace.

[0083] The thickness or the thickness ratio of each class which were formed on these \*\*\*\*\* conditions do not ask. Moreover, since the number of layers or structure are not limited, a stress relaxation film with many internal defects and a non-stress relaxation film with few internal defects are combined, and the total stress of the protective-layer 6 whole should just become small as a result.

[0084] Moreover, the protective layer 6 more than two-layer [ by the ALE method ] may consist of dissimilar materials. For example, you may combine 2Oaluminum<sub>3</sub> film and SiO<sub>2</sub> film. SiO<sub>2</sub> can be formed by making the gas which made the liquid raw

material of  $\text{SiCl}_4$  evaporate, and  $\text{H}_2\text{O}$  react. In the combination of this raw material, since residual elements, such as Cl, increase inside the substrate temperature around 100 degrees C, then  $\text{SiO}_2$  film, stress can be reduced.

[0085] Next, although not limited, this operation gestalt is more concretely described with reference to each following example of verification (the 1st and 2nd example of verification). In each [ these ] example of verification, only using a glass substrate 1, a protective layer 6 is directly formed on it, and the stress reduction effect is verified.

[0086] By the example of the [example of the 1st verification] book, when the composition element of films with which the membrane formation conditions in a protective layer 6 differ is the same, the example which carried out the laminating of the film to which membraneous quality was changed mutually is shown by changing membrane formation temperature. Drawing 10 is the flow chart of a process showing the formation method of the protective layer 6 in this example of verification.

[0087] The washed glass substrate 1 (35mmx45mm) was put into the reactor, the reactor was made into the about 40Pa vacuum, the substrate 1 was heated for about 400 sccms of  $\text{N}_2$  gas with the sink, and substrate temperature was stabilized at 50 degrees C. Then, within the raw material bottle, held 28 degrees C and  $\text{H}_2\text{O}$  to the room temperature (24 degrees C) within the raw material bottle, they were made to evaporate under reduced pressure, and TMA was introduced to the reactor by  $\text{N}_2$  gas (flow rate 400sccm) which is carrier gas as follows.

[0088] First, after introducing Evaporation TMA for 0.6 seconds,  $\text{N}_2$  gas was introduced for 2.4 seconds as a purge. Then,  $\text{N}_2$  purge gas was similarly introduced for evaporation  $\text{H}_2\text{O}$  in the gas installation time for 2.0 seconds (pulse period) for 0.2 seconds. This TMA introduction → purge →  $\text{H}_2\text{O}$  introduction → membranes were formed by repeating the cycle of a purge 3000 times. In the meantime, the pressure of a reactor is 150–300Pa, and substrate temperature was held at 50 degrees C at the heater in a reactor.

[0089] Then, substrate temperature was stabilized at 100 degrees C, carrying out 400sccm introduction of the  $\text{N}_2$  gas. Then, membranes were formed by repeating the cycle of a TMA introduction → purge →  $\text{H}_2\text{O}$  introduction → purge 2000 times in the same pulse period as the time of the substrate temperature of 50 degrees C. After membrane formation was completed, when neglect cooling was performed and substrate temperature became 70 degrees C, carrying out 400sccm introduction of the  $\text{N}_2$  gas, the reactor was made into atmospheric pressure, and the substrate 1 was taken out.

[0090] Thereby,  $2\text{Oaluminum}_3$  film whose total thickness is about 320nm was obtained as a protective layer 6. Moreover, from the deformation before and behind membrane formation of a glass substrate 1 (the amount of curvatures), as shown in drawing 11, it was checked that the total stress of the protective layer ( $\text{aluminum}_2\text{O}_3 + \text{aluminum}_2\text{O}_3$ ) 6 of this example is a tensile stress of about 140 MPa(s), and it has checked that stress has been fallen as compared with  $2\text{Oaluminum}_3$  film (what was formed at

the process of above-mentioned drawing 3 ) shown in the above-mentioned 1st operation gestalt.

[0091] Therefore, since according to organic EL element 100 which applied the protective layer 6 which is represented by the above-mentioned example of the 1st verification the protective layer 6 which comes to carry out the laminating of the film into which membraneous quality was mutually changed by changing membrane formation conditions can be formed even if it is the same material, a stress relaxation film and a non-stress relaxation film can be formed relatively. In the above-mentioned example of the 1st verification, 2Oaluminum3 film which 2Oaluminum3 film previously formed at the substrate temperature of 50 degrees C formed behind at a stress relaxation film and the substrate temperature of 100 degrees C turns into a non-stress relaxation film.

[0092] And stress can be eased with a stress relaxation film. Moreover, as mentioned above, although it tends to become inadequate [ the covering nature to the structure ], since the stress relaxation film with many internal defects etc. can secure covering nature in the direction of a non-stress relaxation film with few internal defects, it is OK about this point. Therefore, the protective layer 6 which eased the stress generated in a protective layer 6, and reduced the possibility of the injuries on a crack etc. can be realized, and the covering nature to the structures 2-5 of a protective layer 6 can be raised more certainly.

[0093] By the example of the [example of the 2nd verification] book, by constituting mutually the films from which the membrane formation conditions in a protective layer 6 differ from a dissimilar material shows the example to which membraneous quality was changed. Drawing 12 is the flow chart showing the formation method of the protective layer 6 in this example of verification. The washed glass substrate 1 (35mmx45mm) was put into the reactor, the reactor was made into the about 40Pa vacuum, the substrate 1 was heated for about 400 sccms of N2 gas with the sink, and substrate temperature was stabilized at 130 degrees C.

[0094] Then, SiCl4 and H2O were made to evaporate within a raw material bottle, and it introduced by turns to the reactor by N2 gas (flow rate 400sccm) which is carrier gas as follows. After introducing evaporation SiCl4 for 1.0 seconds, N2 gas was introduced for 2.4 seconds. Then, N2 purge gas was similarly introduced for evaporation H2O in the gas installation time for 6.0 seconds (pulse period) for 3.0 seconds. This SiCl4 introduction -> purge ->H2O introduction -> membranes were formed by having repeated the cycle of a purge 2000 times, and SiO2 film was formed.

[0095] Then, substrate temperature was stabilized at 100 degrees C, carrying out 400sccm introduction of the N2 gas. Then, TMA and H2O were made to evaporate within a raw material bottle, and it introduced by turns to the reactor by N2 gas (flow rate 400sccm) which is carrier gas as follows.

[0096] After introducing Evaporation TMA for 0.6 seconds, N2 gas was introduced for 2.4 seconds. Then, N2 purge gas was similarly introduced for evaporation H2O in the

gas installation time for 2.0 seconds (pulse period) for 0.2 seconds. This TMA introduction → purge → H<sub>2</sub>O introduction → membranes were formed by having repeated the cycle of a purge 2000 times, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film was formed on SiO<sub>2</sub> film. After membrane formation was completed, when neglect cooling was performed and substrate temperature became 70 degrees C, carrying out 400sccm introduction of the N<sub>2</sub> gas, the reactor was made into atmospheric pressure, and the substrate 1 was taken out.

[0097] Thereby, the cascade screen of SiO<sub>2</sub> film of about 70nm of thickness and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film of about 160nm of thickness was obtained as a protective layer 6. Moreover, from the deformation before and behind membrane formation of a glass substrate 1 (the amount of curvatures), as shown in drawing 13, it was checked that the total stress of the protective layer (SiO<sub>2</sub>+aluminum 2O<sub>3</sub>) 6 is a tensile stress of about 50 MPa(s), and it has checked that stress has been fallen as compared with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film (what was formed at the process of drawing 3) shown in the above-mentioned 1st operation gestalt.

[0098] Therefore, since the protective layer 6 which comes to carry out the laminating of the film into which membraneous quality was mutually changed by constituting the protective layer 6 more than two-layer [ by the ALE method ] from a dissimilar material can be formed according to organic EL element 100 which applied the protective layer 6 which is represented by the above-mentioned example of the 2nd verification, a stress relaxation film and a non-stress relaxation film can be formed relatively.

[0099] SiO<sub>2</sub> film which Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film previously formed at the substrate temperature of 130 degrees C formed behind at a non-stress relaxation film and the substrate temperature of 100 degrees C in the above-mentioned example of the 2nd verification turns into a stress relaxation film, and it is stress with a stress relaxation film. And the protective layer 6 which reduced the possibility of the injuries on a crack etc. can be realized, and the covering nature to the structures 2-5 of a protective layer 6 can be raised more certainly.

[0100] (The 4th operation gestalt) The partial outline cross-section composition of organic EL element 200 which starts the 4th operation gestalt of this invention at drawing 14 is shown. With each above-mentioned operation gestalt, although the protective layer 6 was formed only by the ALE method, it is characterized by this operation gestalt constituting the protective layer 6 formed on the structures 2-5 from combination of layer (it is called ALE layer) 6a formed by the ALE method, and layer (it is called non-ALE layer) 6b formed by different method from the ALE method.

[0101] In this example, non-ALE layer 6b which consists of aluminum 2O<sub>3</sub> formed of the CVD with an ALE layer 6a and a thickness of several nm - dozens of nm which a protective layer 6 becomes from aluminum 2O<sub>3</sub> with a thickness of several nm - dozens of nm is stacked by turns. Here, ALE layer 6a is formed in right above [ of the structures 2-5 ], non-ALE layer 6b is formed on ALE layer 6a, and the laminating is

carried out after that by turns one by one. In addition, in the example of illustration, a number of layers does not limit four layers but.

[0102] Next, the formation method of the protective layer 6 of this operation gestalt is described. Drawing 15 is drawing showing the typical composition of the membrane formation equipment concerning this operation gestalt. This membrane formation equipment forms first 2Oaluminum3 film which is ALE layer 6a by the ALE method, then forms 2Oaluminum3 film which is non-ALE layer 6b by CVD within the same equipment.

[0103] 10 is the vacuum chamber of the sealing structure by which partition formation was carried out from stainless steel etc., and the interior is connected with the flueway 11. And the interior of a vacuum chamber 10 is being pulled to the vacuum from the flueway 11 using the vacuum pumps (a mechanical booster pump, rotary pump, etc.) which are not illustrated.

[0104] The reaction chamber 12 formed in sealing structure with titanium etc. is installed in the interior of a vacuum chamber 10. The shutter 13 of the electric opening-and-closing formula by which operation control is carried out is formed in the wall of a reaction chamber 12 in the control circuit which is not illustrated. Take the substrate into a reaction chamber 12 by opening and closing this shutter 13, opening adjustment of a shutter 13 adjusts the pressure in a reaction chamber 12, or a purge is promoted by opening a shutter 13 fully.

[0105] Moreover, each pipe lines 14, 15, 16, and 17 which consist of stainless steel for supplying TMA gas, H<sub>2</sub>O gas, and N<sub>2</sub> gas into a reaction chamber 12 etc. are formed. The pipe line 14 is the pipe line (TMA pipe line) of TMA gas, and is for introducing TMA gas into a reaction chamber 12. 15 is the pipe line (N<sub>2</sub> gas-piping system for TMA removal) of N<sub>2</sub> gas, and it is used in order to pass N<sub>2</sub> gas as purge gas for removing the TMA gas which remains, after passing TMA gas predetermined time with the TMA pipe line 14.

[0106] The pipe line 16 is the pipe line (water pipe line) of the H<sub>2</sub>O gas which is reactant gas, and after it passes purge gas by N<sub>2</sub> gas-piping system 15 for TMA removal, it is for introducing H<sub>2</sub>O gas into a reaction chamber 12. 17 is the pipe line (N<sub>2</sub> gas-piping system for water removal) of N<sub>2</sub> gas, and it is used in order to pass N<sub>2</sub> gas as purge gas for removing the H<sub>2</sub>O gas which remains, after passing H<sub>2</sub>O gas predetermined time with the water pipe line 16.

[0107] These TMA(s) pipe line 14, the water pipe line 16, and each N<sub>2</sub> gas-piping systems 15 and 17 have the bulb and the source of gas supply by which operation control is carried out and which are not illustrated by the control circuit which is not illustrated respectively, and constitute the adsorption gas supply means, the reactant gas supply means, and the purge means, respectively.

[0108] And the bulb of each pipe lines 14-17 is opened and closed to predetermined timing, and in order of TMA, N<sub>2</sub> gas (purge gas), H<sub>2</sub>O gas, and N<sub>2</sub> gas (purge gas), the gas supply to a reaction chamber 12 is changed, and is supplied by turns by it. In



addition, the pipe lines 14–17 penetrate a vacuum chamber 10 (the penetration section has seal structure), and are connected to the reaction chamber 12 by the bolt for connection etc.

[0109] Moreover, the substrate electrode holder 19 with a heater which carries the substrates (glass substrate etc.) 18 in which a thin film is formed is installed in the interior of a reaction chamber 12. This substrate 18 is equivalent to the glass substrate 1 with which even the structures 2–5 in each above-mentioned operation gestalt were formed. The substrate electrode holder 19 can be done with what attached the sheath heater so that uniform heating under the metal plate which has the area which can carry a substrate 18 might be possible.

[0110] Furthermore, the substrate electrode holder 19 has the thermocouple which is not illustrated for measuring substrate temperature, and it can heat it to the temperature of a request of a substrate 18, detecting the measured value of this thermocouple by the temperature-control circuit which is not illustrated. Moreover, in order to take a substrate 18 into a reaction chamber 12, conveyance of this substrate electrode holder 19 is attained.

[0111] In this membrane formation equipment, first, installation loading of the substrate 18 is carried out at the substrate electrode holder 19 with a heater, and it lets a vacuum chamber 10 pass, and conveys in a reaction chamber 12 from the portion of a shutter 13. Then, a substrate 18 is heated with the substrate electrode holder 19 to the temperature (this example 100 degrees C) of the more than in which a desired reaction occurs.

[0112] If a substrate 18 reaches desired temperature (for example, 100 degrees C), TMA gas will be sent into a reaction chamber 12 from the TMA pipe line 14. In the supply flow rate and the TMA pipe line 14, by controlling suitably the degree of opening and closing of the shutter 13 in a reverse side, the ambient pressure in a reaction chamber 12 can be kept at about hundreds of Pa, and TMA sticks only to a monostromatic at a substrate 18. Then, the TMA gas which remains in a reaction chamber 12 from 15 by passing NN2 gas-piping system 2 for TMA removal gas is removable by making a shutter 13 full open.

[0113] Next, H2O gas is sent into a reaction chamber 12 from the water pipe line 16. In the supply flow rate and the water pipe line 16, by controlling suitably the degree of opening and closing of the shutter 13 in a reverse side, the water vapor pressure in a reaction chamber 12 can be kept constant, it can be made to be able to react with TMA which stuck to the substrate 18, and aluminum 2O3 can be formed. Then, a shutter 13 is made full open and NN2 gas-piping system 2 for water removal gas is passed from 17. Thereby, H2O which remains in a reaction chamber 12 is removable.

[0114] Thus, repeatedly, after forming ALE layer 6a of the 1st layer, membrane formation by the following CVD is started, until it reaches the thickness of a request of the membrane formation cycle (TMA introduction → purge → H2O introduction → purge) by the ALE method. In addition, although membrane formation temperature

(substrate temperature) in CVD membrane formation is made into the same 100 degrees C as the membrane formation temperature by the describing [ above ] ALE method, it may not be limited to this and a room temperature is sufficient as it.

[0115] First, TMA is evaporated and the gas is sent into a reaction chamber 12 from the TMA pipe line 14. While controlling the amount of the TMA gas, the degree of opening and closing of the TMA pipe line 14 and the shutter 13 in a reverse side is controlled, and the ambient pressure of a reaction chamber 12 is kept at hundreds of Pa or more. If it does so, that TMA sticks to a substrate 18 will pile up around substrate 18 from the first.

[0116] Then, without making the above-mentioned shutter 13 full open, and pouring nitrogen gas from N2 gas-piping system 15 for TMA removal, H2O is evaporated and the gas is sent into a reaction chamber 12 from the water pipe line 16. If it does so, from the first, also by the gaseous phase of the substrate 18 circumference, TMA and H2O can react and a substrate 18 top can form aluminum 2O3. In this way, in a substrate 18, non-ALE layer 6b is formed on ALE layer 6a. In such CVD membrane formation, since the membrane formation rate is quick, it is rare for the hole in a film to be in the middle of membrane formation, and to extinguish it, and it can reduce internal stress.

[0117] Thus, since the combination of ALE layer 6a formed by the ALE method and non-ALE layer 6b formed by CVD constitutes the protective layer 6 according to this operation gestalt, the membranous quality of the mutual layers 6a and 6b can be changed, and non-ALE layer 6b can be operated as the above-mentioned stress relaxation film, respectively by using ALE layer 6a as the above-mentioned non-stress relaxation film.

[0118] Although the internal stress of ALE layer 6a is set to about 430 MPa(s), for example by the thickness of 400nm even if it forms membranes at about 100-degree C low temperature, it can drop on about -150 MPas at non-ALE layer 6b formed by CVD. Therefore, the total stress of the protective-layer 6 whole which consists of a multilayer of ALE layer 6a and non-ALE layer 6b can be dropped on the thickness of 400nm at about 150 MPas.

[0119] Moreover, since non-ALE layer 6b which functions as a stress relaxation film becomes a film with many internal defects etc. in a film, it tends to become inadequate [ the covering nature to the structures 2-5 ]. However, since according to organic EL element 200 of this operation gestalt the covering nature of ALE layer 6a which covers right above [ of the structures 2-5 ] the bottom of it is good even if the coverage poor section K1 and a pinhole K2 occur in non-ALE layer 6b as shown in drawing 16 , the resistance over moisture is satisfactory. In addition, drawing 16 is a cross section corresponding to the cross section of the portion which does not have cathode 5 in above-mentioned drawing 2 .

[0120] Therefore, also in this operation gestalt, the protective layer 6 which eased the stress generated in a protective layer 6, and reduced the possibility of the injuries on

a crack etc. can be realized, and the covering nature to the structures 2-5 of a protective layer 6 can be raised more certainly. Furthermore, according to this operation gestalt, since a part of protective layer 6 is formed by CVD with a quick membrane formation rate, membrane formation time can be shortened compared with the case where all of protective layers 6 are formed by the ALE method. In addition, a spatter etc. is sufficient as the way the ALE methods differ.

[0121] (The 5th operation gestalt) The partial outline cross-section composition (cross section corresponding to above-mentioned drawing 16 ) of organic EL element 300 which starts the 5th operation gestalt of this invention at drawing 17 is shown. This operation gestalt is what transformed the above-mentioned 4th operation gestalt, and makes reverse the order of a laminating of ALE layer 6a and non-ALE layer 6b to the structures 2-5 with the 4th operation gestalt. That is, as shown in drawing 17 , it is considering as the two-layer structure where non-ALE layer 6b was formed in right above [ of the structures 2-5 ], and ALE layer 6a was formed on non-ALE layer 6b.

[0122] Here, an example of the formation method of the protective layer 6 of this operation gestalt is described. First, in order to prevent degradation of an organic luminescent material by air opening as much as possible, GeO (germanium dioxide) with a thickness of 200nm was formed as non-ALE layer 6b by the resistance heating vacuum deposition by the same vacuum deposition inside of a plane as the thing in which the structures 2-5 were formed. Then, aluminum 2O3 with a thickness of 400nm was formed as ALE layer 6a by the ALE method which made TMA and H2O raw material like the formation method shown on this non-ALE layer 6b at above-mentioned drawing 3 .

[0123] In addition, it may not be what was restricted to GeO as non-ALE layer 6b, but inorganic films, such as SiO, LiF, AlF3, etc. in which the vacuum evaporation in low temperature is comparatively possible, are sufficient. Moreover, you may not be the vacuum deposition machine same as membrane formation by the non-ALE method as the thing in which the structures 2-5 were formed.

[0124] Moreover, without carrying out air opening, after forming the structures 2-5 with vacuum deposition on a glass substrate 1, with the membrane formation equipment which equipped another membrane formation equipment with the mechanism in which an element can be conveyed, if non-ALE layer 6b is formed, the forming-membranes method (the non-ALE method) will not be limited to a vacuum deposition, either. For example, after forming from the anode plate 2 to the cathode 5 with a vacuum deposition machine, it is also possible to convey to a CVD system, without carrying out air opening, and to form Si1-XNX as non-ALE layer 6b.

[0125] Moreover, in the case of CVD, the advantage that the membrane formation conditions by gas \*\* etc. are easy to adjust the stress generated in non-ALE layer 6b is also employed efficiently. If it becomes what, the aluminum2O3 grade which constitutes ALE layer 6a will be because compressive stress, then these tensile stresses and compressive stress offset Si1-XNX and injury on a protective layer 6

and prevention of ablation can be aimed at, since a tensile stress tends to be shown as mentioned above.

[0126] Moreover, non-ALE layer 6b is not limited to an inorganic film, and organic films, such as a paraxylene polymer and a polyimide, may be used for it. An elastic modulus is a low very much and especially these organic film has the advantage that the tensile stress generated in the upper ALE layer 6a (aluminum2O3 grade) can be eased.

[0127] However, since these organic film has weak polarity, in the ALE method on condition of the chemical absorption of reactant gas, on these organic film, a film cannot grow easily, or it has the concern to which the adhesion force of the interface of an organic film and the film by the ALE method becomes weak. Therefore, if it precedes forming ALE layer 6a on the organic film as non-ALE layer 6b, it is desirable to use suitable coupling agents, such as a silane coupling agent.

[0128] Moreover, it is that moisture resistance is inferior as non-ALE layer 6b compared with an inorganic film as another point in the case of applying these organic film feeling uneasy, and that chemical / physical stability is inferior. Therefore, in order to prevent property degradation of the organic EL element by atmospheric humidity when moving an organic EL element to the equipment for membrane formation of ALE layer 6a, and air opening must be carried out at once reluctantly, as for the organic film as non-ALE layer 6b at least, it is desirable to secure the thickness of about 1 micrometer and to form membranes. However, it depends for this thickness on the humidity in time to carry out air opening and the atmosphere.

[0129] Moreover, in order to avoid that the organic film as non-ALE layer 6b is invaded by the material gas when forming ALE layer 6a by the ALE method on it, and the damage of material gas arises in the organic luminescent material [ directly under ] 3 and 4 of this organic film, as for the organic film as non-ALE layer 6b, it is desirable to form membranes in thickness of about 1 micrometer.

[0130] Thus, according to this operation gestalt as well as the above-mentioned 4th operation gestalt, since the combination of ALE layer 6a and non-ALE layer 6b constitutes the protective layer 6, the membraneous quality of the mutual layers 6a and 6b can be changed, and non-ALE layer 6b can be operated as the above-mentioned stress relaxation film, respectively by using ALE layer 6a as the above-mentioned non-stress relaxation film.

[0131] Moreover, since the covering nature of ALE layer 6a which covers a it top is good even if the coverage poor section K1 and a pinhole K2 occur in non-ALE layer 6b as shown in above-mentioned drawing 17 , the resistance over moisture is satisfactory. That is, the covering nature of a protective layer 6 is secured by ALE layer 6a.

[0132] Therefore, also in this operation gestalt, the protective layer 6 which eased the stress generated in a protective layer 6, and reduced the possibility of the injuries on a crack etc. can be realized, and the covering nature to the structures 2-5 of a

protective layer 6 can be raised more certainly. Furthermore, also in this operation gestalt, membrane formation time can be shortened compared with the case where all of protective layers 6 are formed by the ALE method.

[0133] (others -- operation gestalt) in addition, the hole transporting bed or the organic luminous layer as an organic luminescent material are not limited to the above-mentioned thing, and can use a well-known material etc. suitably Furthermore, not only a thing but a hole pouring layer, the electronic transporting bed, the electron-injection layer, etc. which comes to insert the hole transporting bed and the organic luminous layer as an organic luminescent material into inter-electrode [ of a couple ] may exist suitably (these are also equivalent to an organic luminescent material).

[0134] In short, this invention is characterized [ main ] by having the protective layer 6 formed on the substrate 1 in the electrode 2 of the couple which counters mutually, and the organic EL element equipped with the structure which has arranged the organic luminescent material 3 and 4 among five by the ALE method which covers the organic luminescent material 3 and 4 to the outside surface of the structure, and a design change is possible for other portions suitably.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the fragmentary sectional view of the organic EL element concerning the 1st operation gestalt of this invention.

[Drawing 2] It is the outline plan of an organic EL element shown in drawing 1 .

[Drawing 3] It is the flow chart showing an example of the formation method of the protective layer concerning the above-mentioned 1st operation gestalt.

[Drawing 4] It is drawing showing the relation of the membrane formation temperature of a protective layer and the voltage-brightness property of an organic EL element by the ALE method.

[Drawing 5] It is the fragmentary sectional view of the organic EL element which prepared the film which protects a protective layer.

[Drawing 6] It is drawing showing concretely the covering disposition top effect of the protective layer in the above-mentioned 1st operation gestalt.

[Drawing 7] It is drawing showing the depressor effect of the field by the covering disposition top of a protective layer non-emitting light.

[Drawing 8] It is the flow chart showing an example of the formation method of the protective layer concerning the 2nd operation gestalt of this invention.

[Drawing 9] It is drawing showing the stress reduction effect of the protective layer in the above-mentioned 2nd operation gestalt.

[Drawing 10] It is the flow chart showing an example of the formation method of the protective layer concerning the 3rd operation gestalt of this invention.

[Drawing 11] It is drawing showing the stress reduction effect of the protective layer formed by the formation method shown in drawing 10 .

[Drawing 12] It is the flow chart showing other examples of the formation method of the protective layer concerning the above-mentioned 3rd operation gestalt.

[Drawing 13] It is drawing showing the stress reduction effect of the protective layer formed by the formation method shown in drawing 12 .

[Drawing 14] It is the fragmentary sectional view of the organic EL element concerning the 4th operation gestalt of this invention.

[Drawing 15] It is the block diagram of the membrane formation equipment concerning the above-mentioned 4th operation gestalt.

[Drawing 16] It is the outline cross section showing the covering disposition top effect of the protective layer concerning the above-mentioned 4th operation gestalt.

[Drawing 17] It is the fragmentary sectional view of the organic EL element concerning the 5th operation gestalt of this invention.

[Description of Notations]

1 [ -- A hole transporting bed, 4 / -- An organic luminous layer, 5 / -- Cathode, 6 / -- A protective layer, 6 a--ALE layers 6b / -- Non-ALE layer. ] -- A glass substrate, 2 -- An anode plate, 3

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

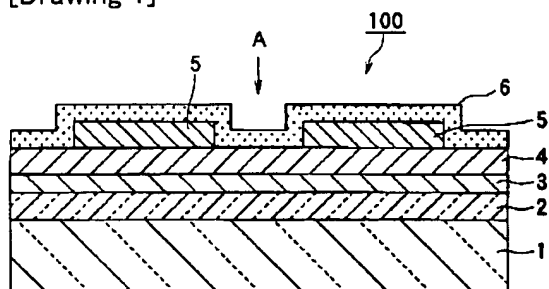
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

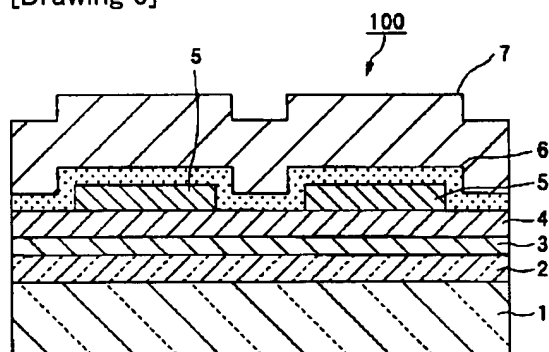
3.In the drawings, any words are not translated.

# DRAWINGS

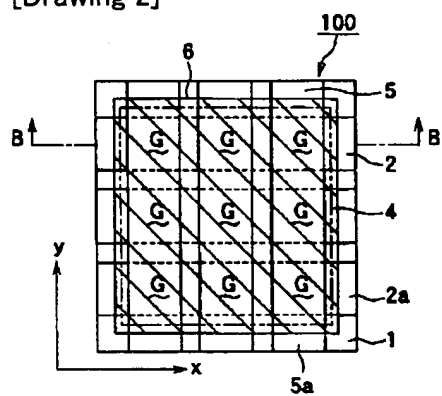
[Drawing 1]



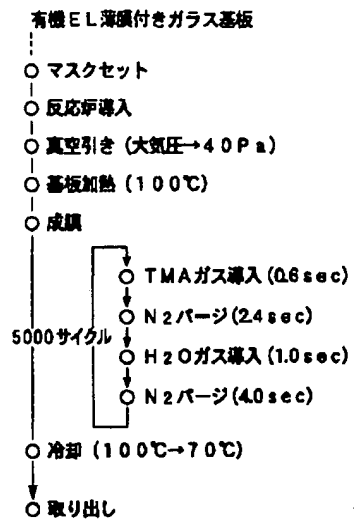
[Drawing 5]



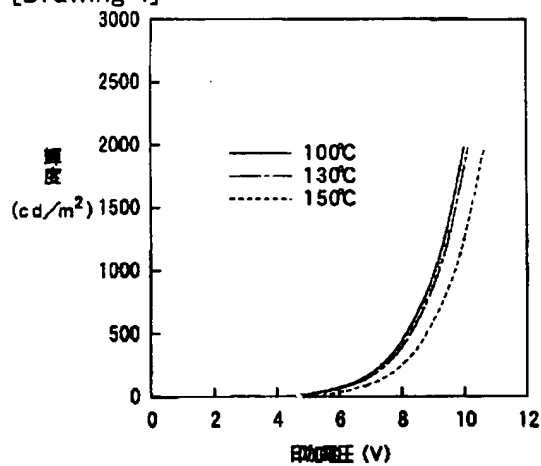
[Drawing 2]



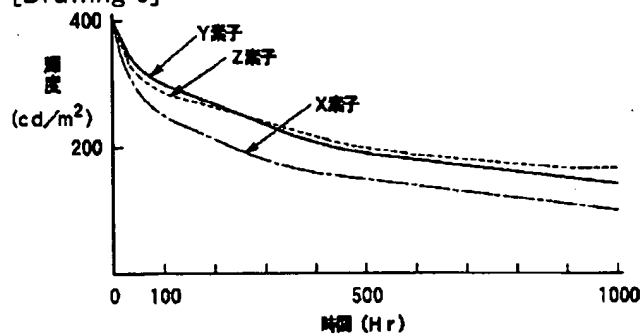
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 6]

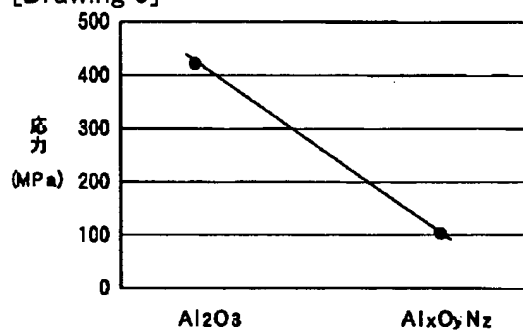


[Drawing 8]

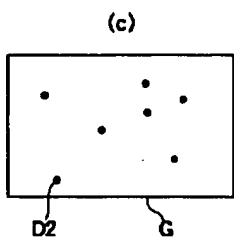
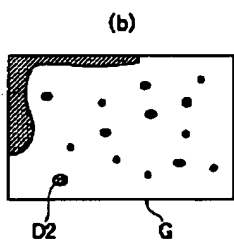
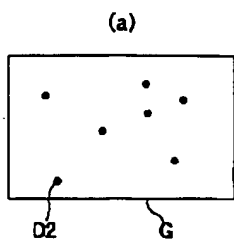




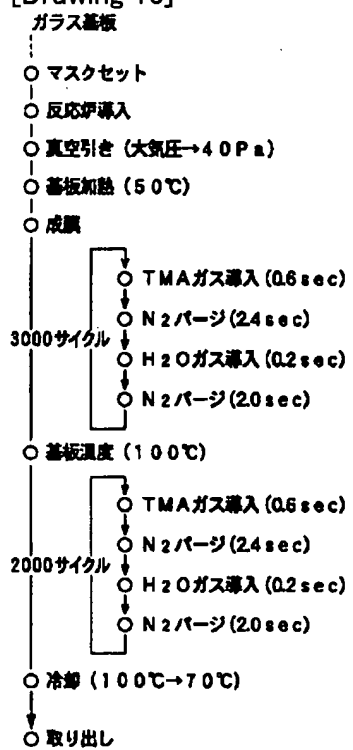
[Drawing 9]



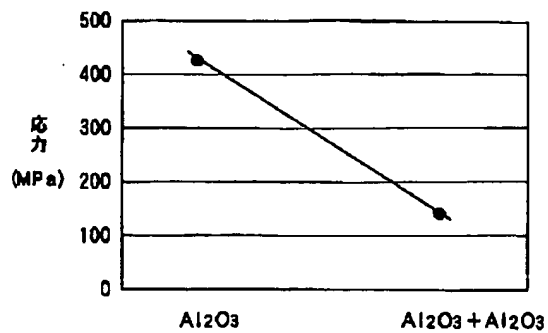
[Drawing 7]



[Drawing 10]

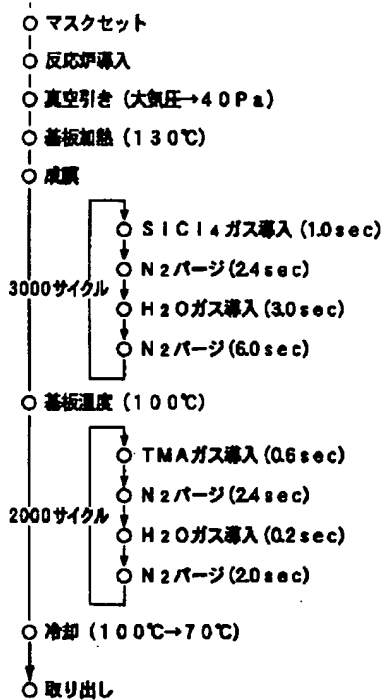


[Drawing 11]

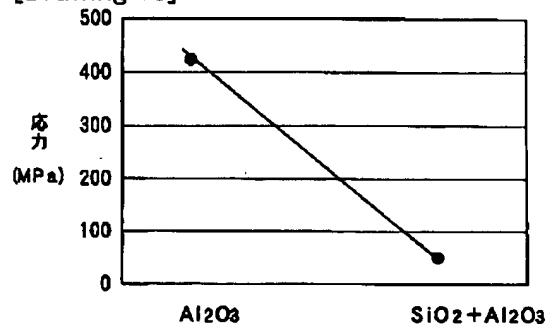


[Drawing 12]

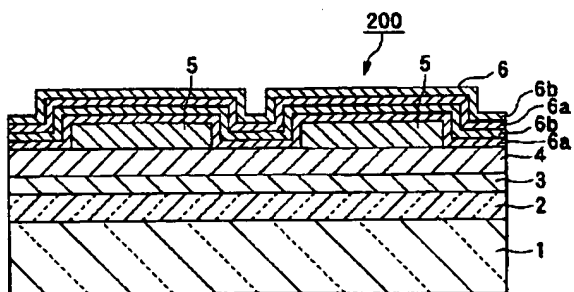
ガラス基板



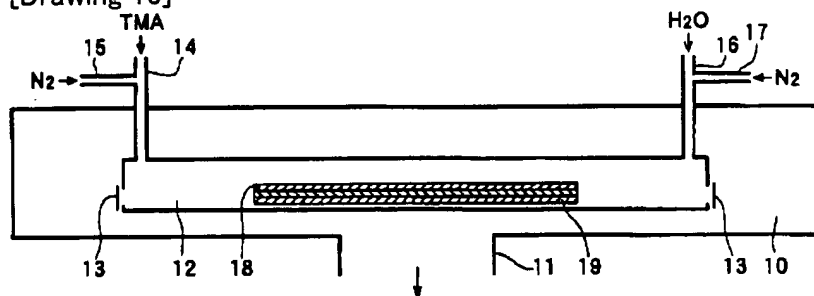
[Drawing 13]



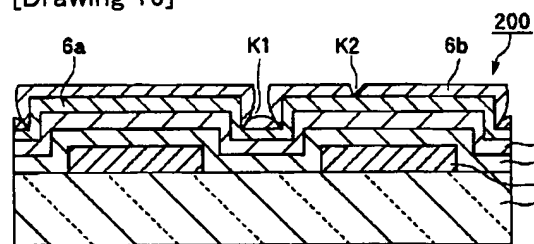
[Drawing 14]



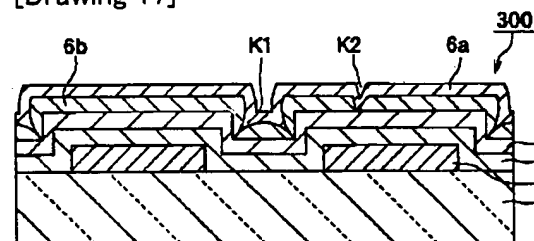
[Drawing 15]



[Drawing 16]



[Drawing 17]



[Translation done.]